PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 20 — 15. Oktober 1929 — Redaktionsschluß für Nr. 22 am 1. November 1929. — 30. Jahrgang

INHALT:

Originalmitteilungen:

A. E. Brodsky, Über den Potentialsprung: Metall-Lösung. S. 665.

E. Lange u. J. Meixner, Zur Individualität der integralen Verdünnungswärmen starker Elektrolyte. S. 670.

R. G. Loyarte, Über eine neue Form quantifizierter Energie im Quecksilberatom. S. 678.

S. P. Żebrowski, Spektrographische Untersuchung des Koronaeffekts. Mit den Tafeln XIII, XIV und XV. S. 687.

R. Reinicke, Über eine einfache Möglichkeit der anschaulichen Darstellung der Röntgenniveaus durch ein flächenzentriert-kubisches Raumgitterschema. S. 693.

G. I. Pokrowski, Über die Helligkeitsverteilung am Himmel. S. 697.

Vorträge und Diskussionen der theoretisch-physikalischen Konferenz in Charkow (19.—25. Mai 1929).

P. Jordan, Der gegenwärtige Stand der Quantenelektrodynamik. S. 700.

J. Frenkel, Einige Bemerkungen zur Elektronentheorie der Metalle. S. 713.

W. Heitler, Die Quantentheorie der Valenz. S. 713.

J. Frenkel, Zur Heitler-Londonschen Theorie der homoöpolaren Moleküle. S. 716.

G. Gamow, Über die Struktur des Atomkernes. S. 717.

Besprechungen:

M. Planck, Einführung in die theoretische Physik. I. Allgemeine Mechanik. III. Elektrizität und Magnetismus. S. 720.

Tagesereignisse. S. 720.

Personalien. S. 720.

Angebote. S. 720.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über den Potentialsprung: Metall-Lösung.

Von A. E. Brodsky.

1. Nach Nernst wird das Potential einer metallischen Elektrode Π durch folgenden Ansatz bestimmt:

$$\Pi = \Pi_0 + \frac{k\,T}{e z_i} \ln c_i f_i, \qquad (1)$$

wo z_i die Valenz des stromliefernden i-ten Ion, f_i sein Aktivitätskoeffizient bei der Bruttokonzentration c_i (oder sein „Dissoziationsgrad" nach der klassischen Theorie), $\frac{k}{e} = \frac{R}{F}$ und Π_0 das Normalpotential, d. h. der Betrag von Π bei $c_i f_i = 1$.

Die Beschaffenheit der Lösung (das Lösungsmittel und die Konzentrationen des i-ten und der übrigen Ionen) übt einen starken Einfluß auf die Größe von Π. Dieser Einfluß wirkt sich in erster Reihe aus auf den Betrag des Aktivitätskoeffizienten f_i, kann aber auch die Größe von Π_0, d. h. die elektrolytische Lösungstension ändern. Diesen Einflüssen auf Π_0 kann die Nernstsche osmotische Theorie in ihrer üblichen Fassung keine Rechnung tragen. Diese Theorie entstand auf dem Boden der Theorien von Van t'Hoff und Arrhenius und ist von demselben Gültigkeitsbereich, wie die letzteren. Sie muß also jetzt durch die betreffenden elektrostatischen Ionenwirkungen ergänzt werden. Ein Versuch in dieser Richtung ist das Ziel vorliegender Arbeit, die sich auf die bekannte Theorie von Debye und Hückel begründet.

2. Es ist plausibel das Normalpotential Π_0 in zwei Summanden zu zerlegen[1]):

$$\Pi_0 = \Pi_0^0 + \Delta. \qquad (2)$$

Hier entspricht Π_0^0 der Arbeit der Abspaltung der i-ten Ionen im Inneren der Elektrode und ist von den Eigenschaften der Lösung unabhängig, während Δ der Austrittsarbeit der Ionen aus der Elektrode in die Lösung entspricht und von den beiden abhängt. Weiter unten wird diese Zerlegung strenger begründet.

Wie ich schon früher gezeigt habe[2]), führt eine elementare Rechnung zu dem Ausdruck: $\Delta = \frac{e z_i}{2 D a_i}$ (D die DEK des Lösungsmittels und $2a_i$ die Dicke der Doppelschicht, welche gleich

1) L. Pissarjewsky, „Das Elektron in der Chemie der Lösungen" 1921 (russisch).

2) A. E. Brodsky, Zeitschr. f. phys. Chem. **121**, 25, 1926.

dem Ionendurchmesser gesetzt wurde). Es folgt also für (2):

$$\Pi_0 = \Pi_0^0 + \frac{e z_i}{2 D a_i}. \qquad (3)$$

An der gleichen Stelle habe ich einige experimentelle Tatsachen zur Begründung von (3) gebracht.

Eine genauere Rechnung muß der diffusen Struktur der elektrischen Doppelschicht Rechenschaft tragen. Im folgenden wird die betreffende Entwicklung nach der Methode von Debye und Hückel[1]) gebracht.

3. Es wird das chemische Potential des i-ten Ions in dem Metall durch ν und in der Lösung durch μ bezeichnet. Die Austrittsarbeit dieses Ions in die Lösung wird $\Pi e z_i$, also: $\nu - \mu = e z_i \Pi$. Das Potential μ kann in seinen klassischen (μ_k) und elektrostatischen (μ_e) Anteil zerlegt werden: $\mu = \mu_k + \mu_e$. Für den ersten ist nach Planck: $\mu_k = \varphi - k T \ln c_i$, wo $\varphi = f(p, T)$. Man bekommt schließlich:

$$\Pi = \frac{\nu - \varphi}{e z_i} - \frac{\mu_e}{e z_i} + \frac{k T}{e z_i} \ln c_i. \qquad (4)$$

In entsprechender Weise kann auch das thermodynamische Potential Φ zerlegt werden: $\Phi = \Phi_k + \Phi_e$. Da $\Phi = -T \int \frac{U}{T^2} dT$ und $\mu = -\frac{\partial \Phi}{\partial N_i}$ und da auch $U = U_k + U_e$, so kann μ_e aus folgenden zwei Gleichungen berechnet werden:

$$\Phi_e = -T \int \frac{U_e}{T^2} dT \quad \text{und} \quad \mu_e = -\frac{\partial \Phi_e}{\partial N_i}. \qquad (5)$$

Für das elektrische Potential des k-ten Ions auf seiner Oberfläche ergibt sich:

$$\psi_k = \frac{e z_k}{D} \left(\frac{1}{a_k} - \frac{\chi}{1 + \chi a_k} \right)$$

oder:

$$\psi_k = \frac{e z_k}{D a_k} \frac{1}{1 + \chi a_k} \qquad (a)$$

mit $$\chi = \sqrt{\frac{4 \pi e^2}{D k T} \sum_k n_k z_k^2}\,^{2}). \qquad (a)$$

Für die elektrostatische Energie der Lösung gilt:

$$U_e = \frac{1}{2} \sum_k N_k e z_k \psi_k, \text{ also:}$$

$$U_e = \sum_k N_k \frac{e^2 z_k^2}{2 D a_k} \frac{1}{1 + \chi a_k}. \qquad (b)$$

Dies in (5) eingesetzt, ergibt Φ_e und μ_e. Obwohl eine ähnliche Rechnung in den erwähnten Arbeiten von Debye und Hückel ausführlich durchgeführt ist, sei sie hier auch knapp dargestellt:

Durch Differenzieren von χ^2 aus (a) bekommt man: $2 \chi \cdot d\chi = -\frac{4 \pi e^2}{D k} \sum_k n_k z_k^2$

und mit (b):

$$-\frac{U_e}{T^2} dT = \sum_k N_k \frac{z_k^2 k T}{4 \pi a_k \sum_k n_k z_k^2} \frac{\chi \cdot d\chi}{1 + \chi a_k}.$$

Da:

$$\int \frac{\chi \cdot d\chi}{1 + \chi a_k} = \frac{\chi}{a_k} - \frac{1}{a_k^2} \ln (1 + \chi a_k),$$

so wird

$$\Phi_e = -T \int \frac{U_e}{T^2} dT$$

$$= \sum_k N_k \frac{z_k^2 k T \chi^2}{4 \pi a_k \sum_k n_k z_k^2} \left[\frac{1}{\chi a_k} - \frac{1}{(\chi a_k)^2} \ln (1 + \chi a_k) \right]$$

und wiederum (a) eingesetzt:

$$\Phi_e = \sum_k N_k \frac{e^2 z_k^2}{D a_k} \left[\frac{1}{\chi a_k} - \frac{1}{(\chi a_k)^2} \ln (1 + \chi a_k) \right]. \qquad (c)$$

Es ist weiter:

$$\mu_e = -\frac{\partial \Phi_e}{\partial N_i} = \frac{e^2 z_i^2}{D a_i} \left[\frac{1}{\chi a_i} + \frac{1}{(\chi a_i)^2} \ln (1 + \chi a_i) \right]$$

$$+ \sum N_k \frac{e^2 z_k^2}{D a_k} \frac{\partial}{\partial N_i} \left[\frac{1}{\chi a_k} - \frac{1}{(\chi a_k)^2} \ln (1 + \chi a_k) \right].$$

Da $\frac{N_i}{V} = n_i$ (die Zahl der i-en Ionen in 1 ccm) und: $\frac{\partial \chi}{\partial N_i} = \frac{\chi z_i^2}{2 V \sum_k n_k z_k^2}$, so wird:

$$\frac{\partial}{\partial N_i} \left[\frac{1}{\chi a_k} - \frac{1}{(\chi a_k)^2} \ln (1 + \chi a_k) \right] = \frac{\chi a_i z_i^2}{2 V \sum n_k z_k^2}$$

$$\left[-\frac{1}{(\chi a_k)^2} + \frac{2}{(\chi a_k)^3} \ln (1 + \chi a_k) - \frac{1}{(\chi a_k)^2} \frac{1}{1 + \chi a_k} \right]$$

und schließlich in eine Reihe nach die Potenzen von χa_k zerlegt und mit Weglassen der Potenzen

1) P. Debye u. E. Hückel, diese Zeitschr. **24**, 185, 1923; E. Hückel, ebenda, **26**, 110, 1925.

2) Der hier gegebene Ausdruck für U_e unterscheidet sich von dem entsprechenden U_e in der ersten Arbeit von Debye und Hückel durch den Faktor $-\chi a_k$, da hier der volle Betrag des Potentials genommen war. Er stimmt mit dem Ansatz (53) der zweiten Arbeit von Hückel (l. c.) überein. Übrigens läßt sich die Richtigkeit der Berechnung a posteriori durch den daraus erhaltenen Wert von Φ_e nach (c) prüfen.

höher als 3:

$$\mu_e = -\frac{e^2 z_i^2}{2 D a_i}\left[1 - \chi a_i + \frac{1}{2}(\chi a_i)^2 - \frac{2}{5}(\chi a_i)^3 + \frac{\chi^2}{2} a_i^2 \frac{\sum_k a_k n_k z_k^2}{\sum_k n_k z_k^2} - \frac{3\chi^3}{5} a_i^3 \frac{\sum_k a_k^2 n_k z_k^2}{\sum_k n_k z_k^2}\right]$$

wo über alle k Ionenarten der Lösung summiert wird.

Die Größe μ_e besteht also aus 2 Teilen, von denen der erste $\frac{e^2 z_i^2}{2 D a_i}$ konzentrationsunabhängig ist[1]). Definitionsmäßig ist die zweite: $kT \ln f_i$ gleich, was schließlich:

$$\mu_e = -\frac{e^2 z_i^2}{2 D a_i} - kT \ln f_i \qquad (6)$$

ergibt[2]).

Durch Einsetzen von (6) in (4) bekommt man

$$\Pi = \frac{\nu - \varphi}{e z_i} + \frac{e z_i}{2 D a_i} + \frac{kT}{e z_i} \ln c_i f_i. \qquad (7)$$

Wenn der von dem Lösungsmittel unabhängige Summand durch $\Pi_0^0 = \frac{\nu - \varphi}{e z_i}$ und der davon abhängige durch $\Delta = \frac{e z_i}{2 D a_i}$ bezeichnet wird, so bekommt man:

$$\Pi = \left(\Pi_0^0 + \Delta\right) + \frac{kT}{e z_i} \ln c_i f_i, \qquad (8)$$

was mit (1) verglichen

$$\Pi_0 = \Pi_0^0 + \Delta = \Pi_0^0 + \frac{e z_i}{2 D a_i} \qquad (9)$$

ergibt, d. h. ein dem Ansatz (2) identischer Ausdruck. Somit wird die Richtigkeit der Zerlegung (2) bewiesen.

Das Vergleichen von (9) mit (2) zeigt, daß die genaue Rechnung zu demselben Endergebnis wie die genäherte führt.

Aus den gewonnenen Beziehungen läßt sich die Größe des Normalpotentiales berechnen, zwar nicht ohne zur Zeit unüberwindbare Schwierigkeiten. Zur Auswertung von Π_0^0 kann irgendein Phänomen, welches mit einer Ionenabspaltung im festen Zustande verknüpft ist, dienen, z. B. die rote Grenze des Photo-Effektes[3]), während das Glied Δ sich unmittelbar berechnen läßt, wenn der Ionendurchmesser $2a_i$ bekannt ist. Es ist hier zu bemerken, daß im Grenzgebiete sehr kleiner Konzentrationen die Größe a_i aus dem Ausdruck für den Aktivitätskoeffizienten f_i, nicht aber aus Π_0 herausfällt.

Jetzt kann man zu der Besprechung einiger Folgerungen der Gleichung (9) übergehen.

4. Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Elektrodenpotentiale beschränkt sich keinesfalls auf die Änderung des Aktivitätskoeffizienten f_i und auf Änderung der flüssigen Phasengrenzkräften. Es kann jetzt außer Zweifel stehen, daß auch die elektrolytische Lösungstension, also auch Π_0 sich sehr erheblich mit dem Lösungsmittel[1]) ändert. Für zwei Lösungsmittel bekommt man aus (9) gleiche Aktivitäten in den beiden vorausgesetzt:

$$\Pi_0 - \Pi_0' = \frac{e z_i}{2}\left(\frac{1}{D a_i} - \frac{1}{D' a_i'}\right), \qquad (10)$$

wo sich (′) auf das zweite Lösungsmittel bezieht.

Wird versuchsweise $a_i = a_i'$ (unabhängige von dem Lösungsmittel Ionenradien) gesetzt, so wird einfach:

$$\Pi_0 = A + \frac{B}{D} \qquad (11)$$

mit: $A = \Pi_0' - \frac{B}{D'}$ und $B = \frac{e z_i}{2 a_i}$.

Für die EMK wird entsprechend:

$$E_0 - E_0' = \Pi_{01} - \Pi_{01}' - \Pi_{02} + \Pi_{02}' = \frac{e z_i}{2}\left[\frac{1}{D}\left(\frac{1}{a_1} - \frac{1}{a_2}\right) - \frac{1}{D'}\left(\frac{1}{a_1'} - \frac{1}{a_2'}\right)\right] \qquad (12)$$

und bei der gleichen Voraussetzung ($a_2 = a_1'$ und $a_2 = a_2'$):

$$E_0 = m + \frac{n}{D} \qquad (13)$$

mit: $m = E_0' - \frac{n}{D'}$ und $n = \frac{e z_i}{2}\left(\frac{1}{a_1} - \frac{1}{a_2}\right)$.

Eine ungefähre lineare Abhängigkeit der E_0 und Π_0 von $\frac{1}{D}$ habe ich schon früher aus meinen Messungen mit $Hg\,|Hg_2Cl_2 \cdot KCl$ und $Hg|Hg_2Br_2 \cdot KBr$-Elektroden und deren Kombinationen in Wasser und wässerigem Alkohol festgestellt[2]). Zwei Fig. mögen die Ergebnisse zusammen mit den EMK-Messungen von $Ag|AgCl \cdot KCl|KBr \cdot AgBr|Ag$ Ketten in wässerigem Äthylalkohol von meinem Mitarbeiter

1) Die Unabhängigkeit der a_i von der Konzentration vorausgesetzt (1) (S. w. u.).

2) f_i ist identisch mit den betreffenden Ausdrücken für f_i bei Debye und Hückel und Hückel.

3) Freilich bis auf den Potentialsprung: Metall-Vakuum, welcher hypothetisch gleich o gesetzt werden muß. Man stößt also hier letzten Endes auch auf das noch nicht gelöste Problem des absoluten Potentials. Doch ist der hier kurz skizzierte Weg fähig, bedeutende Erleichterungen in der Berechnung der relativen Potentiale zu liefern.

1) Von den neuen Arbeiten, siehe z. B.: A. E. Brodsky, Zeitschr. f. phys. Chem. **121**, 1, 1926, wo weitere Literatur zu finden ist.

2) A. E. Brodsky, Zeitschr. f. phys. Chem. l. c.

A. S. Afanasiew[1]) wiedergegeben[2]). Die DEK sind aus den Messungen von Salazar[3]) entnommen. Die Ordinaten links beziehen sich auf die Potentiale Π_0 und die rechten auf die EMK. Erstere sind insofern unsicher, als die Temperaturen nicht genau 15° waren und als weder auf Grenzpotentiale Wasser/Alkohol, noch auf die Änderung

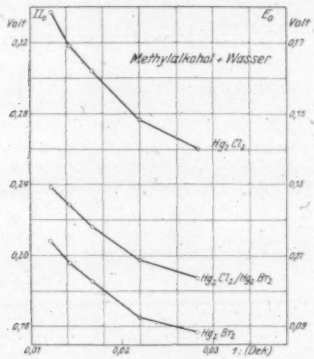


Fig. 1.

der Aktivitäten mit der Verdünnung korrigiert wurde. Die Fig. 1 bezieht sich auf Methylalkohol- und 2 auf Äthylalkohol-Lösungen.

Im großen und ganzen wird die lineare Abhängigkeit bestätigt. Eine deutliche Krümmung der Kurven spricht aber gegen die Voraussetzung der Unabhängigkeit der Ionenradien von dem Lösungsmittel, was übrigens zu erwarten war. Für die Ionenradien bekommt man dabei ganz plausible Werte (0,7—1, $3{,}10^{-3}$ cm).

Die lineare Beziehung zwischen den Π_0 bzw. E_0 und $\frac{1}{D}$, welche meines Wissens von mir zum erstenmal begründet wurde, ist in einer neueren Arbeit von Koch[4]) bestritten. Auf Grund seiner Messungen mit $Ag|Ag$-Elektroden in verschiedenen Lösungen kommt er zu dem Schluß, daß diese Abhängigkeit nicht richtig sei. Von der Unsicherheit der Berechnungsart der Elektrodenpotentiale in den mit Wasser nicht mischbaren Lösungen abgesehen, müßte erst noch besonders untersucht werden, ob nicht Komplikationen

1) A. S. Afanasiew, Zeitschr. f. Elektroch. **35**, 220, 1929.

2) Die Tatsache daß man hier mit Elektroden „zweiter Art" zu tun hat, ändert nichts an den vorstehenden Schlußfolgerungen.

3) Salazar, Anal. Soc. Espan. Fis. Quim. **22**, 275, 1924, zitiert nach: Tables Annulaires Bd. VI.

4) F. K. V. Koch, Journ. Chem. Soc. London 269, 1928.

wie Komplexbildung in den von Koch untersuchten Lösungsmitteln (was sehr wahrscheinlich ist) eintreten. Es scheinen mir deshalb die Ergebnisse von Koch nicht geeignet, meine Schlußfolgerungen zu widerlegen[1]).

Die genauere Prüfung der Formel (9) ist immer durch die noch ganz unbestimmten Ionen-

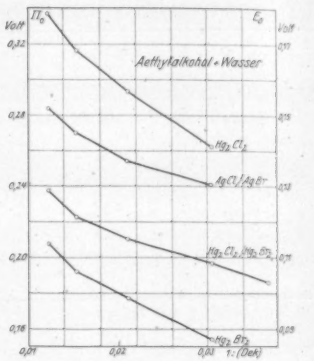


Fig. 2.

radien a_i beschränkt, was ein allgemeines Hindernis zur genaueren Prüfung und Anwendung jeder Folgerung aus der Theorie von Debye und Hückel außer dem Grenzgebiet bringt. Die umgekehrte Berechnung der Ionenradien aus den elektromotorischen Messungen wäre nicht genau genug, um quantitative Ergebnisse zu bekommen.

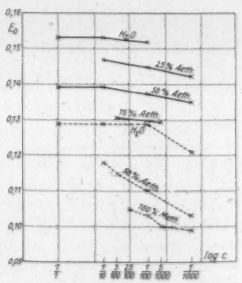


Fig. 3.

Jedenfalls geben meine Messungen einen deutlichen Abfall der a_i mit steigender DEK, was zu erwarten war.

5. Es ist theoretisch leicht anzunehmen, daß die Konzentration des i-ten stromliefernden Ions,

1) Dasselbe gilt für die Kritik meiner Abhängigkeit der Π_0 von der Löslichkeit (l. c.).

ebenso wie der übrigen Ionen, einen Einfluß auf die Größe des Ionenradius a ausübt, also auch die Lösungstension und Π_0 ändert. Was die Konzentration des i-ten Ions betrifft, scheint es sehr wahrscheinlich zu sein. Meine Messungen[1]), ebenso wie manche Literaturangaben scheinen einwandfrei die Einwirkung dieser Konzentration nicht nur auf die Aktivität, sondern auch auf das Normalpotential Π_0 zu beweisen. Ein sorgfältiges Eliminieren aller Fehlerquellen hat das Sinken von E_0 mit der Verdünnung bei kleinen Konzentrationen (um so schneller je kleiner D ist) nicht um das geringste aufgehoben. Dieser Abfall ist bei $c < 0{,}01$—$0{,}001$ viel größer als die Messungsfehler. Neue noch nicht beendete Messungen von A. S. Afanasiew geben dafür eine weitere Bestätigung. Leider ist uns von der Abhängigkeit der Ionenradien von der Verdünnung noch nichts Sicheres bekannt. (Siehe Fig. 3: die gezogenen Kurven beziehen sich auf meine Messungen mit $Hg|Hg_2Cl_2 \cdot KCl|KB_2 \cdot Hg_2Br_2|Hg$-Ketten und die gestrichelten auf die Messungen von A. S. Afanasiew mit $Ag|AgCl \cdot KCl|KBr.\ AgBr|Ag$-Ketten.)

Was den Einfluß fremder Ionen (sogenannte Neutralsalzwirkung) betrifft, so scheint es hier auch sehr plausibel anzunehmen, daß dieser Einfluß nicht nur sich auf die Änderung der Aktivität des i-ten Ions auswirkt, sondern auch den Ionendurchmesser, also a und folglich die elektrolytische Lösungstension und Π_0 beeinflußt. Leider reichen die Literaturangaben nicht aus, um diese Frage experimentell zu entscheiden. Eine Untersuchung in dieser Richtung, indem die EMK einerseits und die Aktivitäten aus Löslichkeitsmessungen andererseits bestimmt werden, ist in Angriff genommen.

6. Unlängst haben N. Bjerrum und E. Larsson[2]) eine Arbeit veröffentlicht, in der auch die Einwirkung des Lösungsmittels auf die Elektroden-Potentiale behandelt wurde. An die bekannten Berechnungen von M. Born[3]) knüpfend, haben sie dieselbe Beziehung (11) bekommen[4])

und durch einige Zahlenbeispiele gestützt. Es scheint berechtigt, hier eine neue Bestätigung der Entwicklungen der vorliegenden Arbeit und meiner früheren Berechnungen zu sehen. Auch die Beziehung (5) der erwähnten Arbeit von B. Bjerrum und E. Larsson zwischen den Ionenverteilungsexponenten und den Löslichkeiten ist bis auf die Korrektion auf veränderliche Aktivitäten in zwei Lösungsmitteln (welche jedenfalls nicht groß ist) den Formeln meiner Arbeit 1926 identisch[1]).

Zusammenfassung.

1. Eine früher von dem Verfasser gegebene Zerlegung der Elektroden-Potentiale in zwei Summanden, von denen der erste nur von der Beschaffenheit der Elektrode, während der zweite auch von den Eigenschaften der Lösung abhängt, — wird thermodynamisch mit Hilfe der Theorie von Debye und Hückel begründet.

2. Für den zweiten Summanden wurde mit Hilfe derselben Theorie ein Ansatz abgeleitet in voller Übereinstimmung mit den früheren genäherten Rechnungen. Es ergibt sich eine lineare Beziehung mit der reziproken DEK des Lösungsmittels in hinreichender Übereinstimmung mit der Erfahrung.

3. An Hand der Theorie wird ein von dem Verfasser früher beobachteter Konzentrationseffekt sowie die Neutralsalzwirkung diskutiert.

Dnepropetrowsk (Ekaterinoslaw) U. S. S. R., Lab. f. physikalische Chemie des Berginstituts und Ukrainisches Wiss. Forschungsinstitut f. physikal. Chemie. 10. März 1929.

1) A. E. Brodsky, Zeitschr. f. Elektroch. **32**, 1, 1926.

2) N. Bjerrum u. E. Larsson, Zeitschr. f. physik. Chem. **127**, 358, 1927.

3) M. Born, Zeitschr. f. Phys. **1**, 45, 1920.

4) Es ist am einfachsten durch Setzung vop P aus der Formel (3) S. 361 in Formel (55) S. 380 der Arbeit von B. u. L. zu sehen:

$$\Pi_a - \Pi_0' = 0{,}0591 \frac{e^2 z_i^2}{2 a_i k T}\left(\frac{1}{D_2} - \frac{1}{D_1}\right)\log e$$

$$= \frac{e^2 z_i^2}{2 a_i}\left(\frac{1}{D_2} - \frac{1}{D_1}\right)$$

(Bei B. u. L., $\Pi_0 - \Pi_0' = E$ und $a_i = z$)

1) Was auch leicht durch Vergleichen meiner Formel 5a (Zeitschr. f. phys. Chem. **121**, 28, 1926):

$$e - e' = \frac{RT}{nF} \ln \frac{L}{L'} \quad \text{oder:} \quad \Pi_0 - \Pi_0' = \frac{e z_i}{k T} \ln \frac{L}{L'}$$

mit (1), (3) und (5) von B. u. L.:

$$\Pi_0 - \Pi_0' = 0{,}0591 \ln \frac{L}{L'} \frac{f}{f'} \text{ (für } T = 298 \text{ und } z_i = 1)$$

$$\left(\text{Bei B. u. L., } \Pi_0 - \Pi_0' = \frac{1}{2} \ln W(K^+) \cdot W(S^-)\right)$$

zu sehen ist.

(Eingegangen am 25. März 1929.)

Zur Individualität der integralen Verdünnungswärmen starker Elektrolyte[1]).

Von E. Lange und J. Meixner.

Zusammenfassende Inhaltsübersicht.

Rückblickend auf die verschiedenen Versuche zur Prüfung des Grenzgesetzes der Debye-Hückelschen Theorie der starken Elektrolyte durch die gemessenen Aktivitätskoeffizienten und integralen Verdünnungswärmen werden einleitend die vereinfachenden physikalischen Grundannahmen und eine rein mathematische Vereinfachung kurz zusammengestellt. Im zweiten Abschnitt werden die sich so in erster und zweiter Näherung ergebenden Formeln für die integralen Verdünnungswärmen kurz besprochen.

Im Abschnitt 3 folgt die exaktere Berechnung der Verdünnungswärmen unter Berücksichtigung der sog. höheren Glieder mit dem allgemeinen theoretischen Ergebnis, daß die Verdünnungswärme einer Elektrolytlösung gleich dem Unterschied der elektrischen potentiellen Energien zwischen Ausgangs- und Endkonzentration ist, multipliziert mit dem nur vom Lösungsmittel abhängigen Faktor $\left\{1 + \frac{T}{D}\frac{dD}{dT}\right\}$. Im 4. Abschnitt wird für den Fall eines symmetrischen, $z - z$-wertigen Elektrolyten mit gleichen „scheinbaren Durchmessern" für beide Ionen der Vergleich mit den früheren theoretischen Formeln und mit einigen experimentellen Daten durchgeführt. Für kleine Konzentrationen wird damit bessere Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung als bisher gefunden. Im letzten Abschnitt wird noch für den unsymmetrischen Fall eine andere numerische Auswertungsmöglichkeit vorgeschlagen, die auch für kleine „Ionendurchmesser" a brauchbar sein dürfte und die Berechnung der auf einzelne Ionen mit gegebenen a-Werten und bestimmter Wertigkeit entfallenden Anteile der Verdünnungswärmen gestatten wird.

§ 1.

Die von Debye und Hückel aufgestellte Theorie der starken Elektrolyte hat sich bei einer Reihe einwertiger Salze hinsichtlich der Aktivitätskoeffizienten[2]) und der integralen Verdünnungswärmen[3]) für sehr große Verdünnungen in einiger Annäherung bestätigt gefunden. Bei höherwertigen und auch bei einigen 1-1-wertigen Salzen (z. B. KNO_3) sind aber so große, individuell verschiedene positive und negative Abweichungen vom sog. Grenzgesetz gefunden[4]) worden, daß man bald die Unzulänglichkeit desselben, wenigstens für höhere Konzentrationen, erkannte. Nun sind von Debye und Hückel selbst schon individuelle Größen in Form der „scheinbaren Ionendurchmesser" a in die Theorie eingeführt worden; die mit ihnen abgeleiteten, sog. zweiten Näherungsformeln weisen aber immer noch z. B. den Mangel auf, daß man mit ihnen nur negative, aber nicht positive Abweichungen der Verdünnungswärmen vom Grenzgesetz erklären kann, sofern man nicht Zusatzhypothesen über eine Konzentrationsabhängigkeit von D oder eine Temperaturabhängigkeit von a einführt[1]).

Es erhob sich daher schon bald die Frage nach der Ursache für diese verbleibenden Unstimmigkeiten. Am weitesten gehen bei den Erklärungsversuchen die Bedenken gegen die physikalischen Grundannahmen der Theorie überhaupt. Diese sind einmal bereits in dem bekannten Ziel der Theorie gegeben, die Energieverhältnisse auf Grund der reinen interionischen Kräfte zwischen den durch vollkommene Dissoziation des Salzes entstandenen Ionen zu berechnen. Die beobachteten Unstimmigkeiten legen also den von vornherein durchaus zugelassenen Gedanken nahe, daß, chemisch gesprochen, in den betreffenden Lösungen keine vollkommene Dissoziation herrscht[2]). Auf dasselbe läuft es im Grunde hinaus, wenn man zwar als Ausgangspunkt der Theorie die Annahme vollkommener Dissoziation zuläßt, aber Bedenken dagegen erhebt, daß für das Potential in einer Ionenatmosphäre nur die einfachen Coulombschen Kräfte zwischen den als starre, geladene Kugeln aufgefaßten, gelösten Ionen als maßgebend erachtet werden. In Wirklichkeit können wohl Polarisationserscheinungen oder zwischen unmittelbar benachbarten Ionen sogar Quantensprünge das Potential beeinflussen, in denen natürlich ohne weiteres individuelle Unterschiede zwischen den einzelnen Salzen begründet sein können. Ferner ist die Homogenisierung der Ionenatmosphäre zur Berechnung des durchschnittlichen Potentialfeldes um ein Zentralion vielleicht eine nur bedingt gültige Annäherung[3]). Eine weitere Idealisierung liegt streng genommen in der von Debye und Hückel eingeführten Annahme, daß der Einfluß der Lösungsmittelmoleküle auf das Potential auch bei größter Annäherung der Ionen formal durch die Dielektrizitätskonstante ausgedrückt werden kann[4]). Endlich bleibt vom rein physikalischen Standpunkt aus noch die Frage offen, ob die An-

1) Vgl. dazu die vorläufige Mitteilung in Naturwissenschaften **17**, 273, 1929.

2) Kritisch zusammengestellt bei W. Orthmann, Erg. d. ex. Naturw. **6**, 155, 1927.

3) W. Nernst und W. Orthmann, Preuß. Akad. d. Wiss. 1926, S. 51; 1927, S. 136; E. Lange und G. Meßner, Naturwiss. **15**, 521, 1927; Zeitschr. f. Elektrochem. **33**, 431, 1927; E. Lange und P. A. Leighton, Zeitschr. f. Elektrochem. **34**, 569, 1928; E. Lange, Fortschr. d. Chem., Phys. und phys. Chem. **19**, Heft 6; 1928; Physik. Zeitschr. **29**, 760, 1928; s. a. W. Orthmann, a. a. O.

4) Auch nach neueren, noch unveröffentlichten Messungen mit J. Monheim, H. Streeck.

1) N. Bjerrum, Trans. Farad. Soc. **23**, 445, 1927.

2) N. Bjerrum, Danske Vid. Selsk. Mat. Fys. Medd. **7**, 9. Heft, 1926; K. Fajans, Trans. Farad. Soc. **23**, 357, 1927; W. Nernst, a. a. O.

3) H. A. Kramers, Koninkl. Akad. v. Wet. Amsterdam Proc. **30**, 1, 1927.

4) Vgl. dazu P. Debye und L. Pauling, Journ. Am. Chem. Soc. **47**, 2129, 1925.

wendung des einfachen, für verdünnte Lösungen gültigen Boltzmannschen ε-Gesetzes auf die Ionenverteilung auch in den praktisch vorkommenden Konzentrationen zu Recht besteht. Bekanntlich lag der Fortschritt auf einem ähnlichen Gebiet, in der Theorie der elektrolytischen Doppelschicht, darin, daß von O. Stern[1]) gegenüber den früheren Ansätzen von G. Gouy[2]), D. L. Chapman[3]) und K. F. Herzfeld[4]), abgesehen von einer schon von K. F. Herzfeld[5]) vorgeschlagenen Mitberücksichtigung von spezifischen Adsorptionspotentialen, die Ionenverteilung statistisch strenger behandelt worden ist.

Ganz unabhängig aber von diesen physikalischen Näherungsannahmen ist in der ursprünglichen Fassung der Theorie noch eine mathematische Vereinfachung enthalten. Es ist daher wohl zweckmäßig, zu fragen, ob und inwieweit allein schon eine strengere Durchrechnung zu einer Beseitigung der bestehenden Unstimmigkeiten führen kann, ehe auch die physikalischen Grundannahmen geändert werden. Diese Seite des Problems ist bezüglich der Aktivitätskoeffizienten schon mehrfach berührt worden[6]), am erfolgreichsten wohl durch die Arbeit von T. H. Gronwall, V. K. La Mer und K. Sandved[7]). Im vorliegenden mögen nun entsprechende Ergebnisse hinsichtlich der integralen Verdünnungswärmen entwickelt werden[8]).

§ 2. Die bisherigen Näherungsberechnungen der Verdünnungswärmen.

Zur Kennzeichnung des bisherigen Standes mögen zunächst kurz die Beziehungen für die integralen Verdünnungswärmen angegeben werden, wie sie sich entsprechend der Debye-Hückelschen ersten und zweiten Näherung ergeben. Nehmen wir an, in v ccm einer Salzlösung befinden sich $n_1, n_2, \ldots n_s$ Mol Ionen der Sorte $1, 2, \ldots s$ mit den Wertigkeiten $z_1, z_2, \ldots z_s$ und den Ionendurchmessern $a_1, a_2, \ldots a_s$. Wenn auch die folgenden Ableitungen allgemein für eine Mischung von Ionen gelten, in der die Neutralitätsbedingung $\sum n_j z_j = 0$ erfüllt ist, so sollen sie doch nur für ein einziges Salz ausgewertet werden, dessen in Mol/Liter ausgedrückte Konzentration c sich aus der Anzahl n Mol in v ccm ergibt zu

$$c = \frac{n}{v \cdot 10^{-3}} = \frac{n_j}{v \cdot 10^{-3} \cdot \nu_j} = \frac{\sum_{j=1}^{s} n_j z_j^2}{v \cdot 10^{-3} \sum_{j=1}^{s} \nu_j z_j^2}$$

wo ν_j die Zahl der in 1 Molekel Salz enthaltenen Ionen der Sorte j darstellt.

Das Potential um ein solches herausgegriffenes Ion von der i-ten Art in der Entfernung r vom Zentrum sei im Zeitmittel gleich ψ_i. Dann lautet die noch unvereinfachte Grundgleichung

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{d\psi_i}{dr}\right) = -\varkappa^2 \frac{kT \sum_{j=1}^{s} n_j z_j e^{-\frac{z_j \varepsilon \psi_i}{kT}}}{\varepsilon \sum_{j=1}^{s} n_j z_j^2}, \quad (1)$$

wobei T die absolute Temperatur, k die Boltzmannsche Konstante, N die Loschmidtsche Zahl, ε die Elementarladung und D die Dielektrizitätskonstante darstellt, für die im folgenden stets die des reinen Lösungsmittels eingesetzt werden soll. Die Bedeutung von $\varkappa$ folgt aus

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi N \varepsilon^2}{DkT \cdot 10^3} \cdot c \sum_{j=1}^{s} \nu_j z_j^2 = \frac{4\pi N \varepsilon^2 \cdot \sum_{j=1}^{s} n_j z_j^2}{DkT \cdot v}. \quad (2)$$

Dabei sind nun folgende Randbedingungen zu berücksichtigen:

$$\psi_i \to 0 \text{ für } r \to \infty \quad (3a)$$

$$\frac{d\psi_i}{dr} = -\frac{\varepsilon z_i}{D} \cdot \frac{1}{a_i^2} \text{ für } r = a_i \quad (3b)^1)$$

In der Reihenentwicklung von $e^{-\frac{\varepsilon z_j \psi_i}{kT}}$ wurden nun von Debye und Hückel nur die ersten beiden Glieder berücksichtigt, so daß ihre vereinfachte Gleichung lautet:

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{d\psi_i}{dr}\right) = \varkappa^2 \psi_i. \quad (4)$$

Daraus ergibt sich für $r = a_i$ das Potential

$$\psi_i = \frac{\varepsilon z_i}{D a_i} \cdot \frac{1}{1 + \varkappa a_i}. \quad (5)$$

Aus dieser sogenannten zweiten Näherung

1) Unter dieser bei der Grenzbedingung (3b) eingeführten Größe a_i darf man sich bekanntlich weder den Radius noch den Durchmesser des Zentralions, strenggenommen aber auch nicht die Summe der Radien des Anions und des Kations vorstellen. Eher noch kann man darunter eine individuelle Größe verstehen, die sich zusammensetzt aus dem Radius des jeweiligen Zentralions und einer mittelwertartigen Funktion der in der Ionenatmosphäre vorhandenen Ionen. Wahrscheinlich macht sich in a auch noch die Hydrathülle der einzelnen Ionen bemerkbar.

1) Zeitschr. f. Elektrochem. **30**, 510, 1924.
2) G. Gouy, C. R. **149**, 654, 1909.
3) D. L. Chapman, Phil. Mag. **25**, 475, 1913.
4) K. F. Herzfeld, Physik. Zeitschr. **21**, 28, 1920.
5) a. a. O., S. 32.
6) H. Müller, Physik. Zeitschr. **28**, 324, 1927; 29, 78, 1928.
7) Physik. Zeitschr. **29**, 358, 1928.
8) Vgl. Anm. 1, 2, 3), S. 670 links.

erhielten Debye und Hückel mittels eines reversibel geführten Ladungsprozesses als elektrischen Anteil F_e der freien Energie des Ionensystems für $n_1, n_2, \ldots n_s$ Mol Ionen $= n$ Mol Salz:

$$F_e = \sum_{j=1}^{s} \frac{N n_j z_j^2 \varepsilon^2}{\varkappa^2 D a_j^3} \left[-\ln(1 + a_j\varkappa) + a_j\varkappa - \frac{1}{2}(a_j\varkappa)^2 \right]. \tag{6}$$

Will man nun zu dem Gesamtenergiebetrag übergehen, so ist zu beachten, daß sein vom rein osmotischen Anteil von F herrührender Teilbetrag gleich Null ist, so daß die integrale Verdünnungswärme $n \cdot V_e$ für n Mol Salz einfach aus F_e nach der Helmholtz-Gibbsschen Gleichung erhalten werden kann:

$$n \cdot V_e = F_e - T\frac{\partial F_e}{\partial T} = -\sum_{j=1}^{s} \frac{N n_j z_j^2 \varepsilon^2}{2D} \cdot \frac{\varkappa}{1 + a_j\varkappa} \left[1 + \frac{T}{D}\frac{dD}{dT} \right]. \tag{7}$$

Nach Umformung von (6) mit Hilfe von (5) erhält man als allgemeinen Ausdruck für die molare integrale Verdünnungswärme V_e für eine Ausgangslösung von der Konzentration c Mol/Liter:

$$V_e = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^{s} N n_j \frac{z_j \varepsilon}{2} \left(\psi_j - \frac{\varepsilon z_j}{D a_j} \right) \left[1 + \frac{T}{D}\frac{dD}{dT} \right] \frac{\text{erg}}{\text{Mol Salz}}. \tag{8}$$

Nun ist die potentielle Energie eines Ions von der Ladung εz_j und dem Potential ψ_j gegeben durch $U_j = \frac{1}{2}\varepsilon z_j \cdot \psi_j$. Bei unendlicher Verdünnung kommt nur das Eigenpotential $\frac{\varepsilon z_j}{D a_j}$ in Betracht, und es ist daher $U_j^0 = \frac{1}{2}\frac{\varepsilon^2 z_j^2}{D a_j}$. Es läßt sich also (8) auch in folgender Form schreiben:

$$V_e = \frac{N}{n} \sum_{j=1}^{s} n_j (U_j - U_j^0) \left[1 + \frac{T}{D}\frac{dD}{dT} \right] \frac{\text{erg}}{\text{Mol Salz}}, \tag{9}$$

und dies kann in dem allgemeinen Satz ausgesprochen werden:

Die integrale Verdünnungswärme ist nach der Theorie gleich dem Unterschied zwischen den auf Ausgangskonzentration c und unendliche Verdünnung bezogenen, vom elektrischen Feld herrührenden potentiellen Energien, multipliziert mit dem nur vom Lösungsmittel abhängigen Faktor $\left[1 + \frac{T}{D}\frac{dD}{dT} \right]$.

Formal scheint es nun möglich zu sein, hieraus durch die Annahme $a = 0$ in erster Näherung zu einer besonders einfachen Beziehung, dem sog. Grenzgesetz der Verdünnungswärme

$$V_e = -\frac{1}{n} \sum_{j=1}^{s} \frac{N n_j z_j^2 \varepsilon^2}{2D} \varkappa \cdot \left[1 + \frac{T}{D}\frac{dD}{dT} \right] \tag{10}$$

zu gelangen, nach dem eine einfache Proportionalität mit $\varkappa$, d. h. also mit $\sqrt{c}$ zu erwarten wäre.

Über die experimentellen Vergleichsdaten[1]) ist schon mehrfach berichtet worden. Ein Vergleich zwischen diesen theoretischen und den experimentellen Werten ist deshalb erschwert, weil die Unsicherheit in den Zahlenwerten für dD/dT leider recht erheblich ist. Immerhin läßt sich so viel sagen, daß in bezug auf das berechnete positive Vorzeichen die Messungen eine Bestätigung der Theorie erbracht haben. Bei einer Reihe von Salzen wurde sogar in großer Verdünnung annähernd $\sqrt{c}$-Proportionalität im Sinne des Grenzgesetzes gefunden, wobei meist der Absolutwert nicht außerhalb der denkbaren theoretischen Grenzen lag. Andererseits aber haben sich bei einigen Salzen, vor allem bei den 2-2-wertigen, auch starke, und zwar positive individuelle Abweichungen vom Grenzgesetz gezeigt, die auch nach der zweiten Näherung nicht erklärt werden können. Diese Unstimmigkeiten boten Anlaß, zu dem im folgenden zu behandelnden Versuch, durch Vermeidung der mathematischen Vereinfachung einen strengeren Vergleich zwischen Theorie und Erfahrung durchzuführen.

§ 3. Die Berechnung der integralen Verdünnungswärme ohne Vernachlässigung der höheren Glieder.

In der Arbeit von Debye und Hückel wurde die Vernachlässigung der höheren Glieder bei der Gewinnung der Formel (4) als unwesentlich für das Ergebnis betrachtet[1]). Dieses ist jedoch nur berechtigt, wenn an der Oberfläche des Ions

1) Vgl. Anm. 1)—4), S. 670 links.

1) Physik. Zeitschr. **24**, 190, 1923.

$\frac{z_j \varepsilon \Psi_i}{kT} < 1$ ist, und das ist wieder nur für sehr kleine Konzentrationen c oder große Ionendurchmesser a (und am ehesten bei 1-wertigen Ionen) erfüllt. Tatsächlich sind für 2-2-wertige Salze schon in außerordentlich großer Verdünnung bedeutende positive Abweichungen vom Grenzgesetz festgestellt worden[1]). Eine Kritik, wie weit die Debyesche Näherung genügt, ist bereits von H. Müller[2]) erbracht worden. Seine Untersuchungen zeigen, daß man bei kleinen Ionendurchmessern zu beträchtlichen Abweichungen von der sog. zweiten Näherung und vom Grenzgesetz kommt. Es ist also die als Grenzgesetz bezeichnete erste Näherung keineswegs als Folge der Annahme $a = 0$ zu erhalten, sondern nur aus dem Grenzübergang $c \to 0$. Der analytische Nachweis hierfür wurde von T. H. Gronwall, V. K. La Mer und K. Sandved erbracht[3]). Diese haben in ihrer Arbeit die Grundgleichung der Debye-Hückelschen Theorie (1) unter voller Berücksichtigung der sog. höheren Glieder ausgewertet. Dies geschah durch Umwandlung des Randwertproblems (1) und (3) in eine Integralgleichung und diese wurde durch Entwicklung in eine unendliche Reihe nach Potenzen von $\frac{1}{D}$ gelöst. Dabei treten besonders definierte Funktionen $\Psi_m(x, x)$[4]) als Koeffizienten auf, die rekursiv zu berechnen sind. (Die Debyesche zweite Näherung entspricht dabei nur dem ersten Glied dieser Entwicklung.) Aus dem so ermittelten Potential wurden dann die freie Energie und die Aktivitätskoeffizienten einer Elektrolytlösung bestimmt und die letzteren auch graphisch dargestellt.

Es lag nun nahe, auf derselben Grundlage aus den entwickelten Formeln für das Potential und für die freie Energie nach der Helmholtz-Gibbsschen Gleichung (siehe (7)) eine exaktere Beziehung für die integrale Verdünnungswärme V_e aufzustellen. Führt man zu diesem Zweck in (1) mit Gronwall, La Mer und Sandved als neue unabhängige Veränderliche

$$\varrho = \varkappa r \quad \text{ein und setzt man} \quad x_i = \varkappa a_i, \tag{11}$$

so erhält man mit Benützung der oben erwähnten Funktionen $\Psi_m(x_i, x_j)$ für das i-te Ion im Abstand a_i vom Mittelpunkt des Ions das Potential:

$$\psi_i(x_i) = -\frac{kT}{\varepsilon} \cdot \sum_{m=1}^{\infty} \left(\frac{\varepsilon^2 z_i}{-D a_i kT} \right)^m \cdot \Psi_m(x_i, x_i). \tag{12}$$

Daraus läßt sich mittels des Debyeschen Ladungsprozesses unter der Voraussetzung $\frac{dD}{dc} = 0$[1]) der elektrische Anteil F_e der freien Energie für n Mol Salz berechnen. Es ergibt sich:

$$\frac{F_e}{NkT} = -\sum_{j=1}^{s} n_j z_j \sum_{m=1}^{\infty} \left(\frac{\varepsilon^2 z_j}{-D a_j kT \cdot x_j^2} \right)^m \int_0^{x_j} x^{2m-1} \Psi_m(x, x)\, dx - \sum_{j=1}^{s} \frac{n_j z_j^2 \varepsilon^2}{2 D a_j kT}. \tag{13}$$

Zur Berechnung der integralen Verdünnungswärme wird diese Gleichung unter der Annahme $\frac{da}{dT} = 0$ nach der Temperatur T differenziert. Auf der linken Seite tritt dann als Faktor die Verdünnungswärme V_e selbst auf:

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{F_e}{NkT}\right) = -\frac{1}{NkT \cdot T}\left(F_e - T\frac{\partial F_e}{\partial T}\right) = -\frac{n \cdot V_e}{NkT \cdot T}.$$

Die Differentiation der rechten Seite von (13) erfolgt schrittweise. Was den vor dem Integralzeichen stehenden Faktor

$$\left(\frac{\varepsilon^2 z_j}{-D a_j kT \cdot x_j^2} \right)^m$$

anbelangt, so ist sofort einzusehen, daß in dieser Klammer die Temperatur nur scheinbar enthalten ist. Denn x_j hat wegen (2) und (11) die Form

$$x_j = \varkappa a_j = a_j \left(\frac{4\pi N \varepsilon^2}{k\, 10^3} \cdot c \cdot \sum_{j=1}^{s} \nu_j z_j^2 \right)^{1/2} \cdot (DT)^{-1/2}, \tag{14}$$

so daß das Produkt DT in obiger Klammer gerade herausfällt. Das Integral läßt sich nach T differenzieren, indem man zunächst nach der oberen Grenze x_j differenziert, d. h. das Integralzeichen fortläßt und im Integranden x_j statt x schreibt, und dann mit $\frac{dx_j}{dT}$ multipliziert. Dieses ist wegen (14) gleich:

$$\frac{dx_j}{dT} = -\frac{x_j}{2T}\left[1 + \frac{T}{D}\frac{dD}{dT}\right].$$

Es ist also der Differentialquotient der Doppelsumme in (13) einfach gleich:

1) Auch an 2-3-wertigen Salzen; Lange-Meißner, a. a. O.

2) Vgl. Anm. 6), S. 671 links.

3) Vgl. Anm. 7), S. 671 links.

4) Statt $\Psi_m(x_i, x_i)$ gebrauchen Gronwall, La Mer und Sandved $\psi_m(x_i, x_i)$.

1) Die bei Gronwall, La Mer und Sandved (S. 364) diskutierte Annahme, daß sich D mit λ nicht ändert, ist nach unserem Dafürhalten gleichbedeutend mit $dD/dc = 0$.

$$\sum_{j=1}^{s} n_j z_j \sum_{m=1}^{\infty} \left(\frac{\varepsilon^2 z_j}{-D a_j k T x_j^2} \right)^m x_j^{2m-1} \cdot \Psi_m(x_j, x_j) \cdot \frac{x_j}{2T} \left[1 + \frac{T}{D} \frac{dD}{dT} \right]$$

$$= \frac{1}{2T} \sum_{j=1}^{s} n_j z_j \sum_{m=1}^{\infty} \left(\frac{\varepsilon^2 z_j^2}{-D a_j k T} \right)^m \cdot \Psi_m(x_j, x_j) \left[1 + \frac{T}{D} \frac{dD}{dT} \right].$$

Die letzte einfache Summe auf der rechten Seite von (13) ergibt nach T differenziert:

$$+ \sum_{j=1}^{s} \frac{n_j z_j^2 \varepsilon^2}{D a_j k T} \cdot \frac{1}{2T} \left[1 + \frac{T}{D} \frac{dD}{dT} \right].$$

Eine einfache Zusammenfassung und Umformung liefert dann als molare integrale Verdünnungswärme

$$V_c = \frac{N k T}{n} \left[1 + \frac{T}{D} \frac{dD}{dT} \right] \left| - \sum_{j=1}^{s} \frac{n_j z_j}{2} \sum_{m=1}^{\infty} \left(\frac{\varepsilon^2 z_j}{-D a_j k T} \right)^m \Psi_m(x_j, x_j) - \sum_{j=1}^{s} \frac{n_j z_j^2 \varepsilon^2}{2 D a_j k T} \right| \frac{\text{erg}}{\text{Mol Salz}} \quad (15)$$

Bezüglich der Bedeutung von n_j, z_j, a_j vergleiche Seite 671; x_j enthält nach (11) und (2) die Konzentration c; $\Psi_m(x_j, x_j)$ ist in der Arbeit von Gronwall, La Mer und Sandved (S. 364) als ψ_m definiert. Da also x_j gleich $a_j \varkappa$, und $\varkappa$ proportional $\sqrt{c}$ (aber unabhängig von a) ist, so ist die Verdünnungswärme, abgesehen von ihrer Abhängigkeit von T und $\sqrt{c}$, eine Funktion von den individuellen Größen a_j. Führt man noch das Potential ψ_i aus (12) ein, so kommt man zu dem einfachen und durchsichtigen Ausdruck:

$$V_c = \frac{N}{n} \sum_{j=1}^{s} n_j \cdot \frac{z_j \varepsilon}{2} \left[\psi_j - \frac{z_j \varepsilon}{D a_j} \right] \left[1 + \frac{T}{D} \frac{dD}{dT} \right] \frac{\text{erg}}{\text{Mol Salz}}. \quad (16)$$

Dieser Ausdruck stimmt formal mit (8) überein, so daß also auch die mit Berücksichtigung der höheren Glieder durchgeführte Rechnung dasselbe allgemeine Resultat liefert wie die zweite Näherung:

Die integrale Verdünnungswärme ist nach der vorliegenden Theorie gleich dem Unterschied der vom elektrischen Feld herrührenden potentiellen Energien, bezogen auf Ausgangskonzentration c und auf unendliche Verdünnung, multipliziert mit dem nur vom Lösungsmittel abhängigen Faktor $\left[1 + \frac{T}{D} \frac{dD}{dT} \right]$.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen (16) und (8) besteht aber darin, daß für das Potential ψ_i in (8) der Näherungswert (5), in (16) aber der exaktere Wert (12) zugrunde gelegt ist, und das bringt dann bei kleineren „Ionendurchmessern" auch einen unter Umständen ziemlich beträchtlichen Unterschied in den numerischen Ergebnissen mit sich. Die in (16) enthaltenen Annahmen sind außer den anderen schon in der Einleitung erwähnten physikalischen Voraussetzungen: 1. vollkommene Dissoziation; 2. Gültigkeit des Boltzmannschen e-Gesetzes für verdünnte Lösungen; 3. Auffaßbarkeit der Ionen als starre, geladene Kugeln mit bestimmtem „scheinbaren Durchmesser" a; 4. D = Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, $dD/dc = 0$; 5. $da/dT = 0$. Im Spezialfall eines dipolfreien Mediums mit einem Wert $\frac{dD}{dT} = 0$ würde sich ergeben, daß die Verdünnungswärme genau gleich ist der gesamten Änderung der elektrischen potentiellen Energie.

Aus (15) läßt sich ohne Schwierigkeit der Temperaturkoeffizient $\frac{dV_c}{dT}$ berechnen. Diesem kommt eine gewisse theoretische Bedeutung zu wegen seines Zusammenhanges mit der Theorie der spezifischen Wärmen der starken Elektrolyte. Eine zahlenmäßige Auswertung ist heute allerdings noch nicht möglich, da in der Formel auch der zweite Temperaturkoeffizient $\frac{d^2D}{dT^2}$ vorvorkommt, für den genügend genaue experimentelle Daten heute noch nicht vorliegen, zumal ja schon der experimentelle Wert von $\frac{dD}{dT}$ eine große Unsicherheit aufweist.

§ 4. Diskussion der erhaltenen Ergebnisse.

Um einen Vergleich des erhaltenen Ausdruckes (15) mit den früheren Näherungsformeln (7) und (10) und mit experimentellen Daten durchzuführen, ist es aus rein mathematischen Gründen zweckmäßig, sich zunächst auf den Fall eines symmetrischen, z-z-wertigen Elektrolyten zu beschränken. Außerdem mögen die beiden „Ionen-

durchmesser" a_{Kat} und a_{An} als gleich angesehen werden. Für diesen Fall nimmt (15) eine etwas einfachere Form an, denn es ist $\Psi_{2m} = 0$ für $m = 1, 2, \ldots$. Setzt man mit Gronwall, La Mer und Sandved

$$\Psi_{2m+1}(x, x) = z^{2m} \cdot X_{2m+1}(x),$$

dann geht (15) über in:

$$V_c = NkT \cdot \left[1 + \frac{T}{D}\frac{dD}{dT}\right] \left| \sum_{m=0}^{\infty} \left(\frac{\varepsilon^2 z^2}{DakT}\right)^{2m+1} X_{2m+1}(x) - \frac{\varepsilon^2 z^2}{DakT} \right| \frac{\text{erg}}{\text{Mol Salz}}. \qquad (17)$$

Für X_3 und X_5 haben Gronwall, La Mer und Sandved Tabellen aufgestellt, die wir bei der Berechnung der V_c-Kurven benützt haben. Die höheren Glieder mit X_7, X_9 usw. sind nicht berücksichtigt. Das ist für a-Werte, die größer sind als etwa $2 \cdot z^2$ Angström [1]), berechtigt; je kleiner die a-Werte sind, um so beträchtlicher wird der Fehler infolge schlechter Konvergenz der Reihen; aber immerhin dürfte wenigstens für die

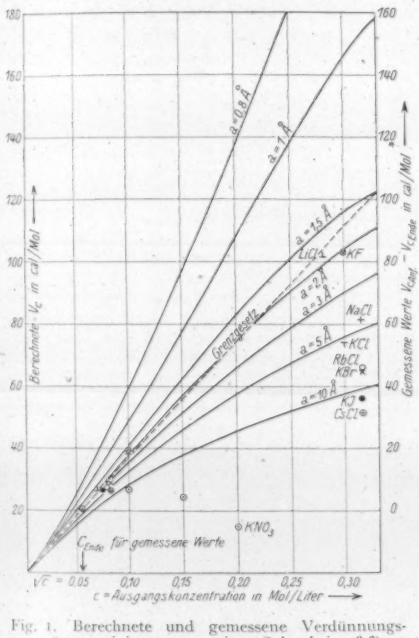


Fig. 1. Berechnete und gemessene Verdünnungswärmen einiger 1-1-wertiger Salze bei 25° [2]).

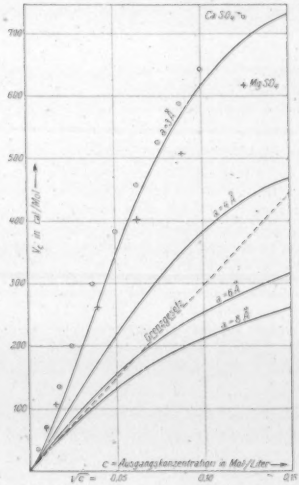


Fig. 2. Berechnete und gemessene Verdünnungswärmen einiger 2-2-wertiger Salze bei 25° [2]).

1) Nach einer freundlichen brieflichen Mitteilung von V. K. La Mer.

2) Erläuterungen zu Fig. 1 und Fig. 2:

Für die berechneten Verdünnungswärmen bei 25° ergibt sich nach (17) durch Einsetzen der entsprechenden Zahlenwerte für einen $z - z$-wertigen Elektrolyten der Ausdruck

$$V_c = 1131 \cdot \frac{z^2}{10^8 a} \cdot \frac{x}{1+x} - 56{,}32 \cdot \left(\frac{z^2}{10^8 a}\right)^3 \cdot 10^8 X_3(x) - 28{,}04 \left(\frac{z^2}{10^8 a}\right)^5 \cdot 10^8 X_5(x), \frac{\text{cal}}{\text{Mol Salz}},$$

wobei $x = 10^{-8} \varkappa \cdot 10^8 a$ und $10^{-8} \varkappa = 0{,}328\, z \sqrt{c}$ ist.

$X_3(x)$ und $X_5(x)$ sind den Tabellen von Gronwall, La Mer und Sandved entnommen; X_7, X_9, ... wurden vernachlässigt.

Die gemessenen Verdünnungswärmen lassen sich zwar ohne große Unsicherheit bis zu $c = 0$ extrapolieren. Um aber theoretisch erwartete Feinheiten in den experimentellen Werten frei von durch die Extrapolation hinzukommenden Ungenauigkeiten erkennen zu können, wurde es in Fig. 1 vorgezogen, die gemessenen V_c-Kurven so einzuzeichnen, daß sie für $\sqrt{c} = 0{,}0555$ durch die Grenzgesetzgerade gehen (dort ist $V_c \sim 20$ cal). Diese Konzentration ist durch die bei den meisten Salzen erreichte Höchstverdünnung gegeben. Wo die Feinheiten in der Figur nicht mehr erkennbar sind, können sie aus Tabelle I entnommen werden. Bezüglich LiF vgl. Anm. 1) S. 670 links.

bei den Figuren verwendeten a-Werte der Charakter der Kurven gewahrt bleiben.

Einen Vergleich dieses Ausdruckes (17) mit den früheren theoretischen Gleichungen (7) und (10) erhält man folgendermaßen. Aus (17) ergibt sich die sog. zweite Näherung (7), wenn man X_3, X_5 . . . . gegenüber $X_1 = \frac{1}{1+x}$ vernachlässigt, und das Grenzgesetz (10), wenn man überdies $a = 0$ setzt. Die Kurven, die der zweiten Näherung entsprechen, sind Hyperbeln. Sie liegen sämtlich unterhalb der Geraden, die das Grenzgesetz darstellt, und haben im Nullpunkt alle dieselbe Tangente, die Grenzgesetzgerade. — Diese Vernachlässigung von X_3, X_5 ist bei endlichen a-Werten für außerordentlich geringe Konzentrationen berechtigt, da diese Funktionen hier stark gegen Null gehen. Daraus läßt sich ersehen, daß unsere V_c-Kurven mit der Richtung der Grenzgesetzgeraden in den Nullpunkt einmünden. Mit steigender Konzentration treten für große a-Werte negative Abweichungen, für kleine a-Werte positive Abweichungen vom Grenzgesetz auf (letztere konnten durch die Debyesche zweite Näherung nicht erklärt werden). Für $a = 2$ Å erhält man bei 25° bis zur Konzentration $c \sim 0{,}05$ molar zufällig eine weitgehende Übereinstimmung mit dem Grenzgesetz. Auch mit steigenden „Ionendurchmessern" a werden die Koeffizienten von X_3, X_5 . . . . immer kleiner, so daß auch dann die V_c-Werte sich von denen der Debyeschen zweiten Näherung immer weniger unterscheiden. Soweit sich überschauen läßt, sind nach (17) negative V_c-Werte bei den in Betracht kommenden c- und a-Werten nicht zu erwarten.

Zum zahlenmäßigen Vergleich mit experimentellen Daten sind die berechneten molaren integralen Verdünnungswärmen von 1-1- und 2-2-wertigen Salzen in wäßrigen Lösungen für verschiedene Ionendurchmesser bei 25° C in Fig. 1 und 2 dargestellt. Dabei ist nach Drude[1]) für $D = 79$, für $\frac{dD}{dT} = -0{,}337$ eingesetzt worden, wodurch aber eine erhebliche Unsicherheit von $\pm$ 20 Proz. in den Absolutwerten V_c bedingt sein kann. Als experimentelle Vergleichswerte[2]) kommen die durch entsprechende Extrapolation bis zu $c = 0$ vervollständigten V_c-Kurven der Salze KCl, KF, $CsCl$, $LiBr$, KNO_3 in Betracht[3]). In Fig. 1 und 2 sind die vervollständigten Kurven von $CaSO_4$, $MgSO_4$ sowie einige Einzelwerte der Salzreihen KF, KCl, KBr, KJ und $LiCl$, $NaCl$, KCl, $RbCl$, $CsCl$ eingetragen[1]). Wegen der Unsicherheit in $\frac{dD}{dT}$ mögen die aus dem Vergleich zwischen den experimentellen V_c-Werten und den berechneten V_c-Kurven zu entnehmenden Ionendurchmesser ihren Absolutbeträgen nach, die natürlich der Größenordnung nach verständlich erscheinen, nicht weiter erörtert werden. Wichtiger ist die Tatsache, daß bei den 1-1-wertigen Salzen die Abstufung der Ionendurchmesser vor allem in den Reihen

$$a_{LiCl} < a_{NaCl} < a_{KCl} < a_{RbCl} < a_{CsCl}$$

oder

$$a_{KF} < a_{KCl} < a_{KBr} < a_{KJ}$$

plausibel erscheint, und zwar z. T. bis zu der hohen Konzentration $n/10$, in der man durchaus schon Unstimmigkeiten z. B. durch unvollständige Dissoziation usw. erwarten könnte.

Tabelle I[2]).

Tabelle der gemessenen Werte für $V_{c_1} - V_{c_2}$ und $V_{c_1} - V_{c_3}$ in cal/Mol Salz bei 25° C.

	c_1	c_2	c_3	$V_{c_1} - V_{c_2}$	$V_{c_1} - V_{c_3}$
	in Mol Salz/Liter				
$LiCl$	0,280	0,0693	0,0491	76,4	84,6
$NaCl$	0,316	0,0784	0,0555	52,2	60,6
KCl	0,30	0,10	0,06	37,7	52,4
$RbCl$	0,316	0,0784	0,0555	38,5	45,4
$CsCl$	0,316	0,0784	0,0555	24,2	30,7
KF	0,30	0,10	0,06	64,0	80,0
KCl	0,30	0,10	0,06	37,7	52,4
KBr	0,316	0,0784	0,0555	35,0	44,0
KJ	0,316	0,0784	0,0555	28,8	35,2

Was die 2-2-wertigen Salze anbelangt, so zeigen die gemessenen Werte eine absolute Größe und eine Konzentrationsabhängigkeit, die gut mit den theoretischen Kurven erklärt werden können. Gerade hier zeigt sich der Vorteil von (17) gegenüber der früheren ersten und zweiten Näherungsformel (10) und (7) besonders auffallend, weil so starke positive Abweichungen vom Grenzgesetz durch positive a-Werte nach der zweiten Näherung gar nicht und durch die Unsicherheit in dD/dT kaum erklärt werden könnten.

Allerdings würden die größeren V_c-Werte von $CaSO_4$ gegenüber denen von $MgSO_4$ verlangen, daß Ca^{++} einen kleineren Ionenradius als Mg^{++} besitzt, was nach der Stellung dieser Ionen im periodischen System entgegengesetzt ist wie bei

1) Nach der Drudeschen Interpolationsformel $D = 88{,}23 - 0{,}4044 \cdot t + 0{,}00135 \cdot t^2$. Wied. Ann. **59**, 61, 1896.

2) Unter Verwendung von noch unveröffentlichten Meßergebnissen von J. Monheim und H. Streeck.

3) Vgl. Anm. 1), S. 670 links.

1) Siehe Fußnote 2, S. 675.

2) Die angegebenen Zahlenwerte sollen hauptsächlich die Abstufung erkennen lassen. Ihre Absolutbeträge können u. U. Unsicherheiten von rund 1 cal enthalten.

den 1-1-wertigen K- und Cl-Salzen[1]). Vielleicht kann man es dadurch erklären, daß sich bei den 1-1-wertigen Ionen trotz der Hydrathülle die Abstufung der nackten Ionen noch auswirkt, während die stärker hydratisierten 2-wertigen Ionen mit einem um so größeren Durchmesser der Ionen in die Theorie eingehen, je kleiner die nackten Ionen, also je stärker hydratisiert sie sind[2]).

Im allgemeinen läßt sich jedenfalls aus der Prüfung der exakter durchgerechneten Beziehung (17) für V_c mit der Erfahrung sagen, daß für große Verdünnung die Individualität und Konzentrationsabhängigkeit sich befriedigend wiedergeben läßt, besser jedenfalls als mit den früheren Näherungsformeln. Mit anderen Worten läßt sich also aus diesem Vergleich von theoretisch berechneten und gemessenen Verdünnungswärmen, ebenso wie aus zahlreichen anderen Prüfungen der Debye-Hückelschen Theorie der bemerkenswerte Schluß ziehen, daß die physikalischen Grundannahmen, so sehr sie auch zum Teil als Idealisierung anzusprechen sind, doch in allen diesen Fällen zu einer guten Übereinstimmung mit den Tatsachen führen, besonders wenn man die ursprüngliche mathematische Vereinfachung umgeht. Ob und inwieweit doch noch Korrekturen wegen der physikalischen Vereinfachungen angebracht werden müssen, vor allem, ob die starken Elektrolyte auch in sehr verdünnten Lösungen noch nicht ganz dissoziiert sind, kann hieraus heute wohl noch nicht eindeutig beurteilt werden.

§ 5. Eine allgemeine numerische Auswertungsmöglichkeit auch für den unsymmetrischen Fall.

Nach einer uns freundlicherweise zugegangenen brieflichen Mitteilung von La Mer wurde von diesem versucht, die Aktivitätskoeffizienten auch für den unsymmetrischen Fall auf dem von Gronwall, La Mer und Sandved beschrittenen Wege numerisch zu behandeln. Die Ausrechnung von $\Psi_3(x, x)$ ist hier aber bereits so langwierig, daß sie noch nicht durchgeführt worden ist. Während also in dem bedeutend einfacheren symmetrischen Falle die numerische Berechnung bis Ψ_5 keine nennenswerten Schwierigkeiten bot, wird man hier kaum über die Berücksichtigung von Ψ_3 hinauskommen, was natürlich viel weniger befriedigt. Aus diesem Grunde möge für die Berechnung der Verdünnungswärmen ein naheliegendes anderes Verfahren angegeben werden, von dem angenommen werden kann, daß es wohl mit geringerem Arbeitsaufwand zum Ziele führen wird. Ob es sich auch auf die numerische Behandlung der Aktivitätskoeffizienten anwenden lassen wird, ist nicht untersucht worden.

Aus (16) ist zu ersehen, daß es genügt, das Potential numerisch auszuwerten. Zu diesem Zweck werde (1) leicht umgeformt, indem man wie H. Müller (a. a. O.) die dimensionslosen Veränderlichen einführt:

$$\varphi_i = \frac{\varepsilon \psi_i}{kT}, \qquad y = \frac{1}{\varkappa r}. \tag{18}$$

Dadurch erhält man eine übersichtlichere Differentialgleichung

$$\frac{d^2\varphi_i}{dy^2} = -\frac{1}{y^4} \cdot \frac{\sum_{j=1}^{s} n_j z_j e^{-z_j \varphi_i}}{\sum_{j=1}^{s} n_j z_j^2}. \tag{19}$$

Die Randbedingungen gehen entsprechend über in

$$\varphi_i \to 0 \quad \text{für} \quad y \to 0 \tag{20a}$$

$$\frac{d\varphi_i}{dy} = \frac{\varepsilon^2 z_i \varkappa}{DkT} \quad \text{für} \quad y = \frac{1}{a_i \varkappa}. \tag{20b}$$

Für einen Elektrolyten vom Typus $Ba^{++} Cl_2^{--}$ erhält man z. B. die Gleichung:

$$\frac{d^2\varphi_i}{dy^2} = \frac{1}{3y^4}\left(e^{\varphi_i} - e^{-2\varphi_i}\right).$$

Diese gilt sowohl für die positiven als auch für die negativen Ionen; die Verschiedenheit derLösungen φ_1 und φ_2 selbst ist aus den Randbedingungen zu erkennen. Für K_2SO_4 würde man hingegen finden:

$$\frac{d^2\varphi_i}{dy^2} = \frac{1}{3y^4}\left(e^{2\varphi_i} - e^{-\varphi_i}\right).$$

Das ist aber dieselbe Gleichung wie oben, wenn man φ_i durch $-\varphi_i$ ersetzt.

Man bestimmt nun nach einer hier brauchbaren numerischen Methode die Lösungen der Differentialgleichung (19), die durch den Nullpunkt gehen. Durch jeden Punkt der Halbebene $y > 0$ gibt es genau eine Lösung; man bekommt so in jedem Punkt (y, φ_i) ein Linienelement $\left(y, \varphi_i, \frac{d\varphi_i}{dy}\right)$. (Vgl. das Bild dieser Kurvenschar im symmetrischen Fall bei Müller).

Führt man nun noch die leicht verständliche Bezeichnung V_{c_i} ein durch

$$V_c = \sum_{j=1}^{s} V_{c_i},$$

so daß also V_{c_i} den Anteil an der gesamten Ver-

1) Eine ganz ähnliche Umkehrung der Reihenfolge bei 1-wertigen und 2-wertigen Ionen hat auch E. Darmois bei seinen Messungen der Beeinflußbarkeit des optischen Drehungsvermögens von Tartraten durch Zusätze von Alkali- und Erdalkalisalzen beobachtet. Ann. de phys. **10**, 70, 1928.

2) Solche Unstimmigkeiten zeigen sich übrigens auch auf Grund einiger noch im Gang befindlicher Messungen an manchen 1-1-wertigen Salzen.

dünnungswärme bedeutet, der von den ν_i Mol Ionen der i-ten Art herrührt (siehe (16)), dann erhält man zu einer Schar von φ_i-Kurven folgendermaßen eine entsprechende Schar von V_{e_i}-Kurven: Zu einem Linienelement $\left(y,\ \varphi_i,\ \frac{d\varphi_i}{dy}\right)$ findet sich aus (20b) eine Konzentration (bzw. ein $\varkappa$, was dasselbe bedeutet) und ein „Ionendurchmesser" a_i:

$$\varkappa = \frac{DkT}{\varepsilon^2 z_i}\frac{d\psi_i}{dy}; \qquad a_i = \frac{1}{\varkappa y}.$$

Dazu gehört dann ein Punkt der $(y,\ V_{e_i})$-Ebene, der derjenigen V_{e_i}-Kurve zugeordnet ist, die dem „Ionendurchmesser" a_i entspricht.

Ein Vorteil dieses Verfahrens liegt nun augenscheinlich darin, daß die Anteile der verschiedenen Ionenarten mit ihren individuellen a-Werten an der Verdünnungswärme getrennt erfaßt werden können. Die bestimmten Ionenkombinationen entsprechenden V_e-Kurven selbst kann man dann durch Addition der V_{e_i}-Kurven, die zu bestimmten a-Werten gehören, erhalten[1]). Ob und inwieweit diese exakteren theoretischen Formeln für höherwertige unsymmetrische Salze mit der Erfahrung übereinstimmen, kann natürlich heute noch nicht gesagt werden. Die Anwendung dieses Verfahrens auf den unsymmetrischen 1-2-wertigen Fall ist im Gange, so daß hier nicht weiter darauf eingegangen werden möge.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde unter Benutzung von Apparaten ausgeführt, die von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaften und vom Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik dankenswerterweise zur Verfügung gestellt waren.

1) Diese hier zum Ausdruck kommende Additivität darf nicht wundernehmen, da sie ja schon in der Grundgleichung (1) mit (3) enthalten ist. — Der a-Wert, der einem gewissen Ion in einem bestimmten Salz entspricht, hängt natürlich im Sinne der Anmerkung 1) S. 671 rechts vom Gegenion ab, so daß z. B. bei $K\,Cl$ und $Na\,Cl$ dem Cl etwas verschiedene a-Werte entsprechen.

München, Chemisches Laboratorium der Bayer. Akademie der Wissenschaften, Phys. Chem. Abtlg., August 1929.

(Eingegangen 16. August 1929.)

Über eine neue Form quantifizierter Energie im Quecksilberatom.

Die Möglichkeit einer Rotation.

Von Ramón G. Loyarte.

1. Allgemeine Gesichtspunkte.

In einer eben erschienenen Arbeit, welche sie dem VI. Kongreß für Physik (Moskau, 6. August 1928) vorlegten, berichten Pavlov und Sueva[1]) über die Resultate ihrer Untersuchungen, welche sie ausgeführt hatten, um endgültig die Existenz von weniger als 4,66 Volt betragenden Potentialen mit dem Quantensprung $1\,S - 2\,p_3$ im Quecksilberdampfe zu beweisen, was ja tatsächlich aus den Messungen von Jarvis[2]) bereits unbestreitbar hervorging.

Die von diesen beiden Forschern gefundenen Potentiale bestätigen nun auf das beste die von dem Unterzeichneten festgestellte Tatsache, daß die neuen Potentiale, welchen kein Quantensprung zwischen den optischen Niveaus entspricht, sich aus diesen durch Addierung oder Subtrahierung mehrfacher ganzer Werte des Potential 1,4 Volts ableiten. In der folgenden Tabelle I sind die Ergebnisse der Untersuchungen von Franck und Einsporn, Loyarte, Jarvis und von Pavlov und Sueva zusammengestellt. Die dritte Kolumne enthält die mittleren Werte der einzelnen Messungen der genannten Forscher und die beiden folgenden ihren Ursprung.

Die Werte 1,65, 2,23, 3,10 und 3,60, welche Pavlov und Sueva trotz ungenügender Übereinstimmung den Sprüngen $1\,S - 3\,p_2 - 5 \times 1{,}4$, $1\,S - 1\,s - 4 \times 1{,}4$, $1\,S - 2\,p_3 - 1{,}4$ ($\sigma\ 2\,p_2 - 2\,s$) bzw. $1\,S - 1\,s - 3 \times 1{,}4$ ($\sigma\ \alpha\ 2\,p_1 - 3\,s$) zuerteilen, entsprechen also mit ziemlich großer Genauigkeit den Sprüngen $2\,p_3 - 3\,s - 2\,\Delta\nu$; $2\,p_3 - 4\,s - 2\,\Delta\nu$; $2\,p_3 - 3\,s - \Delta\nu$ und $2\,p_3 - 4\,s - \Delta\nu$. Von vornherein durfte man erwarten, daß diese Potentiale — da sie ja nicht von Quantensprüngen herstammen, welche von $1\,S$ ausgehen —, solchen Sprüngen entsprechen mußten, welche mit dem metastabilen $2\,p_3$ beginnen. Das Potential 7,12 Volt, welches die besagten Forscher ebenfalls trotz ungenügender Übereinstimmung dem Sprunge $1\,S - 3\,p_2 - \Delta\nu$ zuerteilen, gehört zu dem Übergang

$$2\,p_3 + \Delta\nu = 5{,}73 + 1{,}4 = 7{,}13 \text{ Volt.}$$

2. Die eben geschilderten Vorgänge stammen von Erscheinungen ab, welche sich im Atom selber vollziehen.

Wenn das Potential 1,4 Volt, welches zu addieren oder zu subtrahieren ist, einem metastabilen

1) Siehe Zeitschr. f. Phys. **54**, 236, 1929.
2) C. W. Jarvis, Resonance and ionization potentials in mercury vapour. Physical Review **27**, 808, 1926.

Tabelle I.

Potentiale: Jarvis, Franck u. Einsporn, u. Loyarte	Potentiale: Pavlov u. Sueva	Mittelwerte	Ursprung: Numerische Werte	Ursprung: Optischer Ausdruck
	0,45	0,45	$4{,}66 - 3 \times 1{,}4 = 0{,}46$	$1\,S - 2\,p_3 - 3\,\Delta\nu$
	0,65	0,65	$4{,}86 - 3 \times 1{,}4 = 0{,}66$	$1\,S - 2\,p_2 - 3\,\Delta\nu$
	0,95	0,95	—	—
1,23	1,20	1,225	$5{,}43 - 3 \times 1{,}4 = 1{,}23$	$1\,S - 2\,p_1 - 3\,\Delta\nu$
	1,40	1,40	$\Delta\nu = 1{,}4$	$\Delta\nu$
	1,65	1,65	$4{,}48 - 2 \times 1{,}4 = 1{,}68$	$2\,p_3 - 3\,s - 2\,\Delta\nu$
	1,80	1,80	$4{,}66 - 2 \times 1{,}4 = 1{,}86$	$1\,S - 2\,p_3 - 2\,\Delta\nu$
	2,00	2,00	$4{,}86 - 2 \times 1{,}4 = 2{,}06$	$1\,S - 2\,p_2 - 2\,\Delta\nu$
2,21	2,25	2,23	$5{,}009 - 2 \times 1{,}4 \times 2{,}209$	$2\,p_3 - 4\,s - 2\,\Delta\nu$
	2,60	2,60	$5{,}43 - 2 \times 1{,}4 = 2{,}63$	$1\,S - 2\,p_1 - 2\,\Delta\nu$
2,80	2,85	2,825	$2\,\Delta\nu = 2{,}8$	$2\,\Delta\nu$
	3,10	3,10	$4{,}48 - 1{,}4 = 3{,}08$	$2\,p_3 - 3\,s - \Delta\nu$
3,44	3,45	3,445	$4{,}86 - 1{,}4 = 3{,}46$	$1\,S - 2\,p_2 - \Delta\nu$
	3,60	3,60	$5{,}009 - 1{,}4 = 3{,}609$	$2\,p_3 - 4\,s - \Delta\nu$
3,80	3,85	3,825	$6{,}67 - 2 \times 1{,}4 = 3{,}87$	$1\,S - 2\,P - 2\,\Delta\nu$
4,21	4,15	4,18	$3\,\Delta\nu = 4{,}20$	$3\,\Delta\nu$
			$4{,}16$	$2\,p_3 - 3\,d_3$
	4,40	4,40	$8{,}58 - 3 \times 1{,}4 = 4{,}38$	$1\,S - 3\,p_2 - 3\,\Delta\nu$
5,32	5,25	5,285	$6{,}67 - 1{,}4 = 5{,}27$	$1\,S - 2\,P - \Delta\nu$
5,76	5,75	5,755	$8{,}58 - 2 \times 1{,}4 = 5{,}78$	$1\,S - 3\,p_2 - 2\,\Delta\nu$
6,04	6,05	6,045	$4{,}66 + 1{,}4 = 6{,}06$	$1\,S - 2\,p_3 + \Delta\nu$
6,30	6,30	6,30	$7{,}69 - 1{,}4 = 6{,}29$	$1\,S - 1\,s - \Delta\nu$
			$4{,}86 + 1{,}4 = 6{,}26$	$1\,S - 2\,p_2 + \Delta\nu$
7,12	7,10	7,11	$5{,}73 + 1{,}4 = 7{,}13$	$2\,p_3 + \Delta\nu$
7,46	7,45	7,445	$4{,}66 + 2 \times 1{,}4 = 7{,}46$	$1\,S - 2\,p_3 + 2\,\Delta\nu$
7,73	7,70	7,715	$4{,}86 + 2 \times 1{,}4 = 7{,}66$	$1\,S - 2\,p_2 + 2\,\Delta\nu$
8,12	8,05	8,08	$9{,}44 - 1{,}4 = 8{,}04$	$1\,S - 4\,p_2 - \Delta\nu$
			$6{,}67 + 1{,}4 = 8{,}07$	$1\,S - 2\,P + \Delta\nu$
8,86	8,85	8,855	$4{,}66 + 3 \times 1{,}4 = 8{,}86$	$1\,S - 2\,p_3 + 3\,\Delta\nu$
			$4{,}86 + 3 \times 1{,}4 = 9{,}06$	$1\,S - 2\,p_2 + 3\,\Delta\nu$
9,21	9,00	9,10	$7{,}69 + 1{,}4 = 9{,}09$	$1\,S - 1\,s + \Delta\nu$
	9,45	9,45	$6{,}67 + 2 \times 1{,}4 = 9{,}47$	$1\,S - 2\,P + 2\,\Delta\nu$
10,88		10,88	$2 \times 4{,}66 + 1{,}4 = 10{,}74$	$2\,[1\,S - 2\,p_3] + \Delta\nu$
			$4{,}66 + 4{,}86 + 1{,}4 = 10{,}92$	$[1\,S - 2\,p_3] + [1\,S - 2\,p_2] + \Delta\nu$
11,74		11,74	$10{,}39 + 1{,}4 = 11{,}79$	$1\,S + 1{,}4$

Atom (oder einem Hg_2 usw. Molekül) entspräche, könnte man unmöglich die Existenz von Potentialen, welche sich von denjenigen ableiten, die den Übergängen der leuchtenden Elektronen zwischen den optischen Niveaus entsprechen, durch Abzug eines vielfachen Ganzen jenes Potentiales erklären. Wenn nur glatt 1,4, nicht aber seine Vielfachen übrig blieben, könnte man — trotzdem die Wahrscheinlichkeit gering ist — ein gleichzeitiges Zusammenstoßen eines Elektrons sowie eines metastabilen Atoms (oder eines angenommenen Moleküls) mit einem Atom vermuten, und müßte dem metastabilen Atom eine aufgespeicherte Energie zuschreiben, welche 1,4 Volt entspricht. Das Atom würde dann von dem Elektron und von dem metastabilen Atome die Energie bekommen, welche für den Sprung eines seiner Elektronen zwischen dem Niveau $1\,S$ (und dem Niveau $2\,p_3$) und einem der übrigen Niveaus nötig ist. Um das Erscheinen von Potentialen zu erklären, welche aus den gewöhnlichen durch Subtrahieren von $2 \times 1{,}4$, $3 \times 1{,}4$, usw. zustande kommen, müßte man nicht nur vermuten, daß in dem angenommenen metastabilen Atom (oder Molekül) sich eine Energie anhäuft, die den vielfachen Ganzen von 1,4 Volt entspricht, sondern man müßte auch die Gleichzeitigkeit der Zusammenstöße (wie in dem vorigen Falle) und die Abgabe der Energien an das Atom vermuten. Da das sehr wenig wahrscheinlich ist und man notgedrungenerweise annehmen muß, daß in irgendeinem Teile des Quecksilberdampfes eine aufgespeicherte quantifizierte Energie vorhanden ist, die in Anregungs-Energie übergehen kann, so gewinnt man die Gewißheit, daß jene Energie sich innerhalb des Atoms selber aufspeichert.

Der definitive Beweis für die Richtigkeit einer solchen Vermutung kann nur auf optischem d. h. spektroskopischem Wege erbracht werden. Wenn jenes Potential einen Energiewechsel des

Atoms bedeutet, der sich in einem einzigen Akte vollzieht, dann ist es klar, daß durch den umgekehrten Vorgang die Atome eine Strahlung aussenden müssen, deren Wellenzahlen pro cm den Wellenzahlen der optischen Linien der Serien plus oder minus einem vielfachen Ganzen der Wellenzahl, die dem Potential 1,4 Volt oder einem ganz nahen gleich ist, entsprechen.

Die systematische Forschung ergibt nun einwandfrei, daß die fraglichen Vorgänge tatsächlich in dieser Form sich abspielen. Die folgenden Tabellen enthalten die Ergebnisse dieser Untersuchung, wobei für das Additions-Potential ein Wert von ungefähr 1,4 Volt angenommen wurde, so daß ihm also eine Wellenzahl $\Delta\nu = 11\,316$ pro cm entspricht.

Mit diesem einzigen Intervalle und seinen vielfachen Ganzen wurden die Wellenzahlen der optischen Linien berechnet, welche nach unserer Vermutung vorhanden sein müssen.

Diejenigen Linien, welche, wie angegeben, von uns beobachtet wurden, wurden mit dem Hilgerschen Quarzspektrographen $E\,3$, dem kleinen Quarzspektrographen $E\,37$, welcher von 1850 bis 8000 Å reicht, und, was die sichtbare Gegend anbetrifft, mit dem $D\,78$ untersucht. Als Lichtquellen wurden eine Quecksilberbogenlampe benutzt, welche man derart mit einem 5 Ampere-Strome brennen ließ, daß der positive Pol durch einen starken Luftstrom abgekühlt wurde, sowie eine, mit einem mittleren Quarzrohr versehene Geißlersche Röhre. Als Muster dienten die Serienlinien des Quecksilbers selber, und an einigen Stellen, wo die Identifikation vielleicht unsicher war, die Serienlinien des Aluminium und des Cadmium. Die Platten wurden mit einem Zeissschen Komparator gemessen. Über die Spektren, welche sich auf unsere Messungen beziehen, soll in einer späteren Arbeit berichtet werden.

Die Resultate, welche wir eben auseinandergesetzt haben, zeigen daß innerhalb des Atoms sich eine quantifizierte Energie aufspeichert, welche verschieden ist von der Anregungsenergie, von letzterer aber abstammen kann.

Die Tatsache, daß in allen Kombinationslinien, 11 316 oder die Vielfachen dieser Zahl als Addend bzw. Subtrahend von der Wellenzahl der Serienlinien auftritt, und daß das Gleiche auch dann stattfindet, wenn im Atomgebäude eines der leuchtenden Elektronen fehlt, führt zu der Überzeugung, daß die quantifizierte Energie, welche wir im Auge haben, nicht von jenen Elektronen, sondern anderswie vom Atome aufgespeichert wird.

Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten Wellenlängen ist außerordentlich zufriedenstellend, denn bei 12

Tabelle II.

Die den vermutlichen Sprüngen der Rotation entsprechenden Linien.

Linien	Wellenzahl pro cm ν_c	Berechnete Wellenlänge λ_c	Beobachtete Wellenlänge λ_o	Beobachter
$\Delta\,\nu$	11 316	8834	8832	McLennan
$2\,\Delta\,\nu$	22 632	4417,2	4417	Stiles
$3\,\Delta\,\nu$	33 948	2944,8	—	—
$4\,\Delta\,\nu$	45 264	2208,6	2208,53[1])	Loyarte

Linien ist der Unterschied Null, bei 19 gleich oder weniger als 0,1 Å, bei 20 weniger als 0,2 Å, bei 7 weniger als 0,3 Å, bei 10 weniger als 0,4 Å., bei 8 weniger als 0,5 Å. Andererseits ersieht man aus dem Werke Kaysers, daß die von verschiedenen Experimentatoren für die gleichen Linien angegebenen Werte sehr häufig um 0,5 Å voneinander abweichen.

Außerdem machen sich im System der Kombinations-Triplette der klassifizierten Quecksilberlinien ebenfalls Unterschiede zwischen den berechneten und den beobachteten Wellenlängen von mehreren Zehntel Å.-E. bemerkbar. Zum Belege dafür geben wir im folgenden einige Werte, welche diese Unterschiede beleuchten, aus dem Werke von Paschen-Götze, Serien-Gesetze der Linienspektren.

Linie	Berechnete Wellenlänge λ_c	Beobachtete Wellenlänge λ_o
$2\,p_1 - 4\,p_1$	3 049,8	3 050,40
$2\,p_1 - 9\,p_1$	2 579,9	2 579,58
$2\,p_2 - 3\,p_1$	3 144,2	3 144,55
$3\,p_1 - 4\,d_1$	16 882	16 921
$3\,p_2 - 4\,d_2$	13 426	13 434,6

3. Die neue quantifizierte Energieform ist Atomrotationsenergie.

Es gibt nichts, was prinzipiell einer Rotation des gesamten Atomgebäudes widerspräche; andererseits sind auch die Elektronen durch eine Rotationsbewegung belebt, wie es Uhlenbeck und Goudsmith festgestellt haben. Die Erscheinungen, welche bei den Untersuchungen über die kritischen Potentiale des Quecksilbers

1) Schwache, aber deutliche Linie, im Bogenlicht (Quarzlampe von 5 Amp.) erhalten. Um sie zu messen, wurde oberhalb des betr. Spektrums, vermittels des Hartmannschen Diaphragmas das Funkenspektrum des Aluminium aufgenommen und zwischen die beiden Linien 2204,66 und 2210,046 interpoliert.

Tabelle III.

Linien	Kombination	Wellenzahl pro cm ν_c	Berechnete Wellenlänge λ_c	Beobachtete Wellenlänge λ_o	Beobachter
$1S-2p_3$	$1S-2p_3-\Delta\nu$	26 326	3 797,4	3 797,4	Stiles
				3 797,6	Eder u. Valenta
$\lambda = 2656$	$+\Delta\nu$	48 958	2 041,9	2 042,2	Dejardin
$\nu = 37\,642$				2 042,3	Bayen
$1S-2p_2$	$1S-2p_2-\Delta\nu$	28 097	3 558,1	3 558,2	Stark
$\lambda = 2\,536{,}5$	$+\Delta\nu$	50 729	1 971,2	1 971,4	Loyarte
$\nu = 39\,413$	$+2\Delta\nu$	62 045	1 611,9	1 611,9	Carroll
	$+3\Delta\nu$	73 361	1 363,1	1 362,4	Carroll
$1S-2p_1$	$1S-2p_1+\Delta\nu$	55 357	1 806,5	1 806,5	Lyman
$\lambda = 2\,271$	$+2\Delta\nu$	66 673	1 499,8	1 499,5	Carroll
$\nu_3 = 44\,041$	$+3\Delta\nu$	77 989	1 282,2	1 282,4	Carroll
$1S-2P$	$1S-2P-\Delta\nu$	42 749,7	2 338,6	2 338,2[1])	Loyarte
				3 179,3	Cardaun
$\lambda = 1849{,}57$	$-2\Delta\nu$	31 433,7	3 180,4	3 181,2 ± 1	Bloch
$\nu = 54\,065{,}7$	$-3\Delta\nu$	20 117,7	4 969,4	4 970	$(1s-mP)$
$1S-3P$	$1S-3P-\Delta\nu$	59 977	1 667,3	1 667,3	Carroll
				2 054	Mc Lennan
$\lambda = 1\,402{,}7$	$-2\Delta\nu$	48 661	2 054,4	2 054,5	Lehmann u. Straubel
				2 054,67	Bayen
$\nu = 71\,293$	$-3\Delta\nu$	37 345	2 676,9	—	—
	$-4\Delta\nu$	26 029	3 840,8	3 840,5	Eder u. Valenta, Stark
				3 840,47	Stiles
$1S-4P$	$1S-4P+\Delta\nu$	90 126	1 109,6	1 110,1	Carroll
$\lambda = 1\,268{,}82$	$-\Delta\nu$	67 494	1 481,6	1 481,6	Lyman
$\nu = 78\,810$	$-2\Delta\nu$	56 178	1 780	1 780	Lyman
	$-3\Delta\nu$	44 862	2 228,4	2 228,4	Dejardin
$1S-5P$	$1S-5P-3\Delta\nu$	46 006	2 172,9	2 173,1	Lehmann u. Straubel
$\lambda = 1\,250{,}56$	$-4\Delta\nu$	34 690,3	2 881,8	2 882,2	Eder u. Valenta
				4 276,7	Eder u. Valenta; Stark
$\nu = 79\,954{,}3$	$-5\Delta\nu$	23 374,3	4 277,1	4 277,57	Stiles
$2S-4P$	$2S-4P+\Delta\nu$	26 201	3 815,5	3 816,3	Eder u. Valenta
$\lambda = 6\,716{,}45$	$+2\Delta\nu$	37 517	2 664,7	2 664,1	Exner u. Haschek
$\nu = 14\,884{,}8$					
$2S-5P$	$2S-5P+\Delta\nu$	27 352	3 655	3 655	Kayser u. Runge
				3 654,96	Exner u. Haschek
				3 654,9	Stark
				2 584,74	Stiles, Eder, Valenta
$\lambda = 6\,234{,}35$	$+2\Delta\nu$	38 668	2 585,3	2 584,8	Exner u. Haschek
$\nu = 16\,036$	$+3\Delta\nu$	49 984	2 000	2 000,7	Dejardin
$2S-6P$					
$\lambda = 5\,803{,}55$	$S-6P+\Delta\nu$	28 542,1	3 502,6	3 502,6	Stark
$\nu = 17\,226{,}1$					
$2S-7P$	$2S-7P+\Delta\nu$	29 331,4	3 408,4	3 408,37 u	Loyarte
$\lambda = 5\,549{,}28$					
$\nu = 18\,015{,}4$	$+2\Delta\nu$	40 647,4	2 459,5	2 459,6	Eder u. Valenta
$2P-3S$	$2P-3S+\Delta\nu$	31 658	3 158,8	3 158,5	Eder u. Valenta
$\lambda = 4\,916{,}04$	$+2\Delta$	42 974	2 327	2 327,5	Eder u. Valenta
$\nu = 20341{,}7$					
$2P-4S$	$2P-4S+\Delta\nu$	35 651	2 804,1	2 804,5[2])	Exner; Stiles
$\lambda = 4\,108{,}08$				2 804,4[2])	Eder u. Valenta
$\nu = 24\,335$	$+2\Delta\nu$	46 967	2 128,5	2 128,5	Dejardin

1) „Sehr schwach" im Geißlerrohr.
2) Linie $2p-md$.

Tabelle III. (Fortsetzung.)

Linien	Kombination	Wellenzahl pro cm ν_c	Berechnete Wellenlänge λ_c	Beobachtete Wellenlänge λ_o	Beobachter
$2P - 5S$					
$\lambda = 3\,801{,}67$	$2P - 5S + \Delta\nu$	37 613	2 657,8	2 658,3	Exner u. Haschek
$\nu = 26\,297$					
$1S - 3p_2$					
$\lambda = 1\,435{,}63$	$1S - 3p_2 + \Delta\nu$	80 974	1 235	1 235,4	Carroll
$\nu = 69\,658$					
$2P - 3D$					
$\lambda = 5\,790{,}66$	$2P - 3D + \Delta\nu$	28 580	3 498	3 498,6	Stark
$\nu = 17\,264$	$+ 2\Delta\nu$	39 896	2 505,7	2 505 *u*	Kayser u. Runge; Eder u. Valenta
$2P - 4D$	$2P - 4D + 2\Delta\nu$	45 627	2 191	2 191,3 2 190,8	Lehmann, Straubel, Eder u. Valenta
$\lambda = 4\,347{,}5$					Exner u. Haschek
$\nu = 22\,995{,}3$	$+ 3\Delta\nu$	56 943	1 756	1 756	Lyman
$2P - 6D$	$2P - 6D + \Delta\nu$	38 305	2 609,8	2 609,7	Kayser u. Runge; Eder u. Valenta
$\lambda = 3\,704{,}22$					
$\nu = 26\,989$	$2P - 6D + 2\Delta\nu$	49 621	2 014,6	2 015,0	Dejardin
$2P - 3d_2$					
$\lambda = 5\,769{,}6$	$2P - 3d_2 + \Delta\nu$	28 643,4	3 490,2	3 490,4	Stark
$\nu = 17\,327{,}4$					
$2P - 2s$					
$\lambda = 12\,071{,}63$	$2P - 2s + \Delta\nu$	19 597,7	5 101,2	5 101,5	Eder u. Valenta
$\nu = 8\,281{,}7$					
$2P - 4s$	$2P - 4s + \Delta\nu$	35 464	2 819	2 820[1] *u*	Kayser u. Runge
$\lambda = 4\,140{,}03$					
$\nu = 24\,148$	$+ 2\Delta\nu$	46 780	2 137	2 136,6	Lehmann u. Straubel
$2P - 5s$	$P - 5s - \Delta\nu$	14 883	6 717,2	6 716,84[2]	Hermann
$\lambda = 3\,815{,}84$	$+ \Delta\nu$	37 515	2 664,8	2 664,1	Exner u. Haschek
				2 664,5	Eder u. Valenta
$\nu = 26\,199$	$+ 2\Delta\nu$	48 831	2 047,2	2 048	Lehmann u. Straubel
$2p_2 - 2S$	$2p_2 - 2S + \Delta\nu$	35 832	2 790	2 789,5	Loyarte
$\lambda = 4\,077{,}83$					
$\nu = 24\,516$	$+ 2\Delta\nu$	47 148	2 120,3	2 119,8	Dejardin
$2p_2 - 4S$	$2p_2 - 4S - \Delta\nu$	27 672	3 612,7	3 613,6	Stiles
$\lambda = 2\,564{,}1$	$+ \Delta\nu$	50 304	1 987,36	1 987,30	Lehmann u. Straubel
$\nu = 38\,988$					
$2p_2 - 2s$	$2p_2 - 2s + \Delta\nu$	34 254	2 918,5	2 918,3	Loyarte
$\lambda = 4\,358{,}3$	$2p_2 - 2s + 2\Delta\nu$	45 570	2 193,7	2 194,2	Huff
$\nu = 22\,938$					
$2p_2 - 3s$					
$\lambda = 2\,893{,}6$	$2p_2 - 3s + \Delta\nu$	45 865	2 228,2	2 228,36	Dejardin
$\nu = 34\,549$					
$2p_2 - 4D$	$2p_2 - 4D - \Delta\nu$	26 336	3 796	3 795,8	Eder u. Valenta
$\lambda = 2\,655{,}13$	$+ \Delta\nu$	48 968	2 041,5	2 042,18	Dejardin
$\nu = 37\,652$					
$2p_2 - 5D$					
$\lambda = 2\,483{,}83$	$2p_2 - 5D - \Delta\nu$	28 932,6	3 455,4	3 455,2	Stark
$\nu = 40\,248{,}6$					

1) Triplettserie. Unscharf. Vielleicht zwei Linien.
2) $2S - 4P = 6\,716{,}45$? Das Niveau $4P$ ist, wie bekannt, unsicher.

Tabelle III. (Fortsetzung.)

Linien	Kombination	Wellenzahl pro cm ν_c	Berechnete Wellenlänge λ_c	Beobachtete Wellenlänge λ_o	Beobachter
$2p_2 - 3d_3$ $\lambda = 3125{,}66$ $\nu = 31984$	$2p_2 - 3d_2 + \Delta\nu$	43 300	2 308,8	2 308,1	Loyarte
$2p_2 - 4d_3$ $\lambda = 2652{,}04$ $\nu = 37696$	$2p_2 - 4d_2 - \Delta\nu$	26 380	3 789,7	3 789,8	Stiles
$2p_2 - 5d_3$ $\lambda = 2482{,}72$ $\nu = 40266$	$2p_2 - 5d_2 - \Delta\nu$	28 950	3 453,2	3 452,7	Stark
$2p_2 - 3d_3$ $\lambda = 3131{,}50$ $\nu = 31932{,}5$	$2p_2 - 3d_3 - \Delta\nu$	20 616	4 849,3	4 849,4 *u*	Eder u. Valenta
$2p_2 - 4d_3$ $\lambda = 2653{,}68$ $\nu = 37672$	$2p_2 - 4d_3 - \Delta\nu$	26 356	3 793,1	3 792,7	Eder u. Valenta
$2p_2 - 5d_3$ $\lambda = 2482{,}01$ $\nu = 40278{,}01$	$2p_2 - 5d_3 - \Delta\nu$ $- 2\Delta\nu$	28 962,1 17 646	3 451,8 5 665,4	3 451,8 5 665,8	Eder u. Valenta Eder u. Valenta
$2p_2 - 4f$ $\lambda = 2642{,}6$ $\nu = 37830$	$2p_2 - 4f - \Delta\nu$	26 514	3 770,5	3 770,7	Kayser u. Runge Stark Eder u. Valenta
$2p_1 - 4f$ $\lambda = 2799{,}83$ $\nu = 35706{,}1$	$2p_1 - 4f - \Delta\nu$	24 390,1	4 098,8	4 098,5	Stiles
$2p_3 - 3s$ $\lambda = 2752{,}78$ $\nu = 36316$	$2p_3 - 3s - \Delta\nu$ $+ \Delta\nu$	25 000 47 632	3 999,00 2 098,7	3 999,07 2 097,8	Stiles Lehmann u. Straubel
$2p_3 - 3d_3$ $\lambda = 2967{,}3$ $\nu = 33700{,}6$	$2p_3 - 3d_3 - \Delta\nu$ $2p_3 - 3d_3 + \Delta\nu$	22 385 45 017	4 466,1 2 221,3	4 466,7 2 221,2	Eder u. Valenta Loyarte
$2p_1 - 2s$ $\lambda = 5460{,}74$ $\nu = 18307$	$2p_1 - 2s + \Delta\nu$ $+ 2\Delta\nu$	29 623 40 939	3 374,8 2 441,9	3 374,6 2 441,2	Stark Loyarte
$2p_1 - 3D$ $\lambda = 3663{,}28$ $\nu = 27290{,}2$	$2p_1 - 3D + \Delta\nu$ $+ 2\Delta\nu$	38 606,2 49 922,2	2 589,5 2 002,5	— 2 002,24	— Stark
$2p_1 - 4D$ $\lambda = 3027{,}48$ $\nu = 33021{,}2$	$2p_1 - 4D + \Delta\nu$	44 337	2 254,7	2 254,53	Dejardin
$2p_1 - 3d_2$ $\lambda = 3654{,}83$ $\nu = 27353$	$2p_1 - 3d_2 - \Delta\nu$ $+ \Delta\nu$ $+ 2\Delta\nu$	16 037 38 669 49 985	6 233,8 2 585,3 1 999,9	6 234,3 2 584,74 1 999,9	Stiles Stiles Eder u. Valenta Exner Dejardin
$2p_1 - 4d_2$ $\lambda = 3023{,}47$ $\nu = 33065$	$2p_1 - 4d_2 + \Delta\nu$	44 381	2 252,5	2 252,87 2 252,82	Kayser u. Runge Dejardin
$2s - 3p_2$ $\lambda = 13073{,}1$ $\nu = 7313{,}6$	$2s - 3p_2 + \Delta\nu$	18 629,6	5 366,3	5 365,5	Stark Eder u. Valenta
$2s - 4p_2$ $\lambda = 7082{,}01$ $\nu = 14116{,}4$	$2s - 4p_2 + \Delta\nu$	25 432,4	3 930,9	3 930,4	Stiles

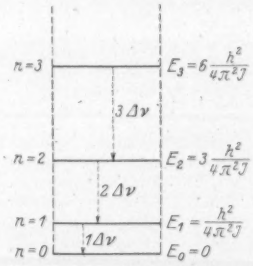
Tabelle III. (Fortsetzung.)

Linien	Kombination	Wellenzahl pro cm ν_c	Berechnete Wellenlänge λ_c	Beobachtete Wellenlänge λ_θ	Beobachter
$3D - 5F$					
$\lambda = 11\,887{,}7$	$3D - 5F + \Delta\nu$	19 725,8	5 068,1	5 068,2	Eder u. Valenta
$\nu = 8\,409{,}8$					
$2p_1 - 4s$	$2p_1 - 4s - \Delta\nu$	22 857	4 373,8	4 372,9	Stiles
$\lambda = 2\,925{,}41$					
$\nu = 34\,173{,}4$	$+ \Delta\nu$	45 489	2 197,6	2 197,7	Huff
$2p_1 - 5s$				4 013,7	Eder u. Valenta
$\lambda = 2\,759{,}70$	$2p_1 - 5s - \Delta\nu$	24 909,3	4 013,5	4 013,46	Stiles
$\nu = 36\,225{,}3$				4 013,7	Stark
$2p_1 - 3p_1$				2 598,3	Eder u. Valenta
$\lambda = 3\,680{,}01$	$2p_1 - 3p_1 + \Delta\nu$	38 482	2 597,8	2 598,4	Stiles
$\nu = 27\,166$					
$3d_1 - 4f$	$3d_1 - 4f + \Delta\nu$	17 127,7	5 837,2	5 840,6 ?	Eder u. Valenta
$\lambda = 1{,}7202$	$+ 2\Delta\nu$	28 443,7	3 514,7	3 514,6	Stark
$\nu = 5\,811{,}7$	$+ 3\Delta\nu$	39 759,7	2 514,4	2 514,8	Stiles
$2s - 5p_2$				3 522,38	Stiles
$\lambda = 5\,859{,}32$	$2s - 5p_2 + \Delta\nu$	28 378	3 522,8	3 522,8	Stark
$\nu = 17\,062$					
$3D - 4F$					
$\lambda = 16\,921$	$3D - 4F + \Delta\nu$	17 224,2	5 804,2	5 804,3	Kayser u. Runge
$\nu = 5\,908{,}2$	$+ 2\Delta\nu$	28 540,2	3 502,8	3 502,6	Stark
$2p_2 - 6d_2$					
$\lambda = 2\,399{,}74$	$2p_2 - 6d_2 - 2\Delta\nu$	19 026	5 254,2	5 254	Eder u. Valenta
$\nu = 41\,658{,}9$					
$3d_2 - 4f$					
$\lambda = 16\,938{,}9$	$3d_2 - 4f + 2\Delta\nu$	28 534	3 503,6	3 503,5	Stiles
$\nu = 5\,901{,}9$					
$\lambda = 5\,679{,}1$					Stiles
$\nu = 17\,603{,}5$	$\nu + \Delta\nu$	28 919,5	3 456,9	3 456,3	Eder u. Valenta; Stark
	$\nu + 2\Delta\nu$	40 235,5	2 484,6	2 485,5	Stiles
$\lambda = 5\,888{,}79$					Stiles
$\nu = 16\,977$	$\nu + \Delta\nu$	28 293	3 533,4	3 533,5	Eder u. Valenta
				3 533,5	Stark
	$\nu + 2\Delta\nu$	39 609	2 523,9	2 524 α	Exner u. Haschek
$1s - 2p_1$					
$\lambda = 1649{,}85$(vac)	$1s - 2p_1 - \Delta\nu$	49 296	2 027,9	2 027,7	Lehmann u. Straubel
$\nu = 60\,612$					
$1s - 2p_2$					Eder u. Valenta
$\lambda = 1\,941{,}6$	$1s - 2p_2 - \Delta\nu$	40 173,5	2 488,5	2 490,2 ?	Exner u. Haschek
$\nu = 51\,489{,}5$	$1s - 2p_2 - 2\Delta\nu$	28 857,5	3 464,3	3 464,3	Stark
$2p_1 - 2s$					
$\lambda = 2\,847{,}67$	$2p_1 - 2s + \Delta\nu$	46 422	2 153,4	2 152,8	Eder u. Valenta
$\nu = 35\,106$					
$2p_2 - 2s$	$2p_2 - 2s - \Delta\nu$	32 910	3 037,6	3 038,1	Stiles
$\lambda = 2\,260{,}4$	$- 2\Delta\nu$	21 594	4 629,6	4 630,5	Eder u. Valenta
$\nu = 44\,226$					
$2p_1 - 3d_2$				30 23,64	Kayser u. Runge
$\lambda = 2\,252{,}94$	$2p_1 - 3d_2 - \Delta\nu$	33 057	3 024,2	3 023,7 ?	Eder u. Valenta
$\nu = 44\,373$				3 023,6	Watson
$2p_2 - 3d_2$					
$\nu = 1\,869{,}4$(vac)	$2p_2 - 3d_2 - \Delta\nu$	42 177	2 370,2	2 370,21	Loyarte
$\lambda = 53\,493$					
$2p_1 - 3d_1$					
$\lambda = 2224{,}75$	$2p_1 - 3d_1 - \Delta\nu$	33 619	2 973,6	2 973,05	Stiles
$\nu = 44\,935$					

und die Kombinationslinien beobachtet wurden, erklären sich in einfacher und sehr zufriedenstellender Weise durch die Annahme, daß das Atom imstande ist, durch Rotation eine quantifizierte Energie anzuhäufen, deren diskrete Werte durch folgende Formel gegeben sind:

$$E_n = n(n+1)\frac{h^2}{8\pi^2 J} \qquad (1)$$

In dieser Formel, welche die Wellen-Mechanik für einen freiachsigen Rotator angibt, ist $n = 0, 1, 2$, etc., h die Planck'sche Konstante und J das Trägheitsmoment des Atoms bezogen auf die Rotationsachse. Die Energien, welche $n = 0, 1, 2, 3$ und 4 entsprechen, sind in Figur durch horizontale Linien dargestellt.



Wenn wir uns auf die angegebenen Niveaus beschränken und in Betracht ziehen, daß gemäß dem Selektionsprinzip n jedesmal nur um eine Einheit variieren kann, dann werden die optischen Linien, welche bei den Übergängen der Rotation zwischen jenen Niveaus entstehen, folgende Wellenzahlen pro cm aufweisen, wobei $C = 3{,}10^{10}$ $\frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ die Lichtgeschwindigkeit im Äther ausdrückt:

$$\left.\begin{aligned} \Delta\nu &= \frac{1}{C}\frac{h}{4\pi^2 J} && n = 1 \to n = 0 \\ 2\Delta\nu &= 2\frac{1}{C}\frac{h}{4\pi^2 J} && n = 2 \to n = 1 \\ 3\Delta\nu &= 3\frac{1}{C}\frac{h}{4\pi^2 J} && n = 3 \to n = 2 \\ 4\Delta\nu &= 4\frac{1}{C}\frac{h}{4\pi^2 J} && n = 4 \to n = 3 \end{aligned}\right| \qquad (2)$$

So erklärt sich z. B. die Linie $1S - 2p_2 - \Delta\nu$ durch die Tatsache, daß ein leuchtendes Elektron vom Niveau $2p_2$ zum Niveau $1S$ zu der gleichen Zeit übergeht, in welcher das Atom als Rotator vom energetischen Niveau $n = 0$ zum Niveau $n = 1$ übergeht. Von der Anregungs-Energie $1S - 2p_2$ bleibt im Atom die Menge $\frac{h^2}{4\pi^2 J} = hc\Delta\nu$ angehäuft, der Rest wird in Form einer elektromagnetischen monochromatischen Schwingung emittiert, deren Wellenzahl pro cm $1S - 2p_2 - \Delta\nu$ ist; die Linie $2p_2 - 2S + 2\Delta\nu$ ist durch die Gleichzeitigkeit des Sprunges eines leuchtenden Elektrons vom Niveau $2S$ zum Niveau $2p_2$ mit dem Sprunge der Rotation des Niveaus $n = 2$ zum Niveau $n = 1$ hervorgerufen. In diesem Falle strahlt also gleichzeitig die Rotationsenergie $2\frac{h^2}{4\pi^2 J} = 2hc\Delta\nu$ und diejenige Energie aus, welche dem Übergange $2p_2 - 2S$ entspricht.

4. Der Zusammenstoß eines als Rotator aufgefaßten Atoms mit einem Elektron.

Diese Frage wurde bekanntlich durch Fermi[1]) für den Fall des Zusammenstoßens eines Moleküls mit einem Elektron gelöst, wobei ersteres als fähig angesehen wird, sich um eine feste Achse zu drehen. Es stellte sich hierbei heraus, daß der Zusammenprall quantenhaft ist, und zwar derart, daß die fraglichen Quanten dem rotierenden Körper angehören; dieser gewinnt bzw. verliert eine ganze Rotationsquantenzahl. Das gleiche geschieht natürlich, wenn ein Rotator mit freier Achse in Frage kommt.

Wenn der rotierende Körper von dem Elektron, mit welchem er zusammenprallt, quantifizierte Energie empfangen oder wenn er diesem solche abgeben kann, darf man a priori erwarten, daß, falls die Energie einer seiner Quantensprünge vermehrt durch die Energie des Elektrons, mit welchem er zusammenstößt, gleich ist der vom Atom durch den Übergang eines seiner leuchtenden Elektronen von einem Niveau zum andern aufgespeicherten Energie, dieser Übergang stattfindet. Das ist die Erklärung der Potentiale, welche sich von denen, welche den Serienlinien entsprechen, durch Abzug von 1,4 oder seiner Vielfachen ableiten. Wenn das Elektron genügende Energie besitzt, um gleichzeitig einen Quantenwechsel der Rotation und einen solchen eines leuchtenden Elektrons herbeizuführen, finden jene Übergänge statt.

5. Die spezifische Wärme.

Es ist bekannt, daß der Quecksilberdampf sich bei gewöhnlicher Temperatur bezüglich der spezifischen Wärme so verhält, als ob er nur die drei Freiheitsgrade hätte, welche den Translationen entsprechen. Infolgedessen beträgt seine theoretische spezifische Wärme, welche mit dem

1) Zeitschr. f. Phys. **40**, 399, 1927. Die quantifizierte Rotation eines einatomigen Moleküls ist vom Verfasser zum ersten Male behandelt worden.

experimentell festgestellten Werte vollkommen übereinstimmt, $^5/_3$. Wir werden nun zeigen, daß die Rotation des Atoms die besagte Temperatur nicht beeinflußt, ja daß sie nicht einmal innerhalb einer großen Temperaturzone nachweisbar zur Bildung des Mittelwertes der Energie beiträgt.

Die Zahl der Rotatoren, deren Energie E_n dem durch den Wert n charakterisierten Quantenzustand entspricht, wird, falls wir die Wahrscheinlichkeitsdefinierung der statischen Mechanik anwenden, durch folgende Formel ausgedrückt:

$$N_i = N \frac{e^{-\frac{E_n}{kT}}}{\sum_{n=0}^{n=\infty} e^{-\frac{E_n}{kT}}}. \tag{3}$$

Die mittlere Energie jener Rotatoren ist

$$\bar{E} = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{n=\infty} N_i E_n = \frac{\sum_{n=0}^{n=\infty} E_n e^{-\frac{E_n}{kT}}}{\sum_{n=0}^{n=\infty} e^{-\frac{E_n}{kT}}}. \tag{4}$$

Falls

$$E_n = \frac{n(n+1)}{8\pi^2 J} h^2 \tag{5}$$

und in Übereinstimmung mit unserer Vermutung ergibt sich

$$\frac{h^2}{4\pi^2 J} = hc \cdot \Delta\nu \tag{6}$$

weiter

$$E_n = \frac{n(n+1)}{2} hc \cdot \Delta\nu. \tag{7}$$

Schreibt man außerdem,

$$u = \frac{hc \cdot \Delta\nu}{kT} \tag{8}$$

so geht (4) über in

$$E = kT \frac{\sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{n(n+1)}{2} u e^{-\frac{n(n+1)}{2}u}}{\sum_{n=0}^{n=\infty} e^{-\frac{n(n+1)}{2}u}}. \tag{9}$$

Rechnen wir nun den Wert für u bei 0^0 C, d. h. bei $T = 273$, man hat dann

$$\left.\begin{aligned} c &= 3 \cdot 10^{10} \frac{\text{cm}}{\text{sec}}; \quad h = 6{,}525\, 10^{-27} \text{ erg sec} \\ k &= 1{,}369 \cdot 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{grad}} \quad J\Delta\nu = 11316\,\text{cm}^{-1}. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Das sind Werte, mit welchen sich ergibt:

$$u = 5{,}928\, 10^3. \tag{11}$$

Den größten Beitrag von Rotationsenergie leisten diejenigen Rotatoren, für welche das Niveau $n = 1$ beträgt. Für diese ergibt (9)

$$\bar{E} = kT \frac{u}{e^u - 1} \tag{12}$$

oder, mit großer Annäherung,

$$\bar{E} = kTue^{-u} = hc\Delta\nu e^{-\frac{hc\Delta\nu}{kT}} \tag{13}$$

dessen Zahlenwert unendlich klein ist.

Der Quecksilberdampf ist also bei dieser Temperatur degeneriert („entartet") und ebenso, wie man sieht, bei viel höheren Temperaturen wie z. B. absolut 2500 Grad. Infolgedessen beträgt trotz der vermuteten quantifizierten Rotation der theoretische Wert der spezifischen Wärme des Quecksilbers nach wie vor $^5/_3$.

6. Ursprung der Quantenrotationen der Quecksilberatome unter den Bedingungen, in welchen die Anregungs-Potentiale bestimmt wurden.

Aus dem vorigen Abschnitt geht bereits hervor, daß die Zahl der Atome mit Rotationsenergie, welche dem Quantenniveau $n = 1$ entspricht, unendlich klein ist. Wir müssen uns also in mehr allgemeiner Weise fragen, wie groß die Zahl der Atome sein mag, welche eine kinetische Translations- oder Rotationsenergie besitzen, welche derjenigen eines Elektrons von 1,4 Volt gleichkommt. Diese Zahl hängt vom Totalwert der Energie und nicht von deren Form ab, und ist durch die Formel 3 des vorigen Paragraphen bestimmt. Was das Prozentverhältnis solcher Atome anbelangt, so ergibt sich ein unendlich kleiner Wert, nämlich

$$\frac{N_i}{N} = e^{-u}. \tag{14}$$

Von den Elektronen, die aus dem Wolframfaden und bei einer vermutlichen Temperatur von absolut 2400 Grad ausgehen, hat 1 pro mille eine Geschwindigkeit, welche größer ist als 1,42 Volt[1]).

Es ist also hervorzuheben, daß weder die Erregung durch Wärme, ja nicht einmal die in der Umgegend des Platin- oder Wolframfadens vorhandene noch die Elektronen, welche von diesem ausgehen, die quantifizierten Rotationen hervorrufen, welche die Atome unter den angegebenen Umständen aufweisen.

Der Ursprung dieser Rotationen muß notwendigerweise direkt oder indirekt optischer Natur sein. Das kontinuierliche Spektrum des glühenden Wolframfadens erstreckt sich bei

1) Siehe Franck und Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße, S. 54.

hoher Temperatur zweifelsohne bis jenseits von 8832 Å, so daß also das Atom, diese Strahlung aufnehmend, von dem durch $n = 0$ charakterisierten Quantenstadium zu dem durch $n = 1$ charakterisierten übergehen kann, von diesem wiederum zum Quantenstadium $n = 2$, wobei es Photone von der Wellenlänge 4417,2 aufnimmt; und dann schließlich zum Stadium $n = 3$ unter Absorbierung der Strahlung, deren Wellenlänge $\lambda = 2944{,}8$ beträgt. Natürlich müßte das Vorhandensein dieser Absorption direkt auf experimentellem Wege bewiesen werden.

Es gibt nun noch einen anderen Vorgang, bei welchem derartige Rotationen hervorgerufen werden. Das Spektrum des glühenden Wolframfadens erstreckt sich bei hoher Temperatur vom Ultravioletten an bis jenseits der Wellenlänge $\lambda = 2536{,}5$ (bis 2250 nach Grotrian), so daß also durch Absorption des entsprechenden Photon ein leuchtendes Elektron das Niveau $2\,p_2$ erreicht; hierdurch erhält das Atom einen Vorrat von Energie, welche der kinetischen Energie eines Elektrons von 4,86 Volt gleich ist; davon kann es durch Zusammenprall mit einem andern Atom bis $3 \times 1{,}4$ Volt in Rotationsenergie entweder für sich selbst oder für das andere Atom und den Rest in kinetische Translationsenergie umwandeln: ein Prozeß, welcher ganz demjenigen gleich sein muß, welcher die sensibilisierte Fluoreszenz hervorruft. Mit dieser Energie ($3 \times 1{,}4$ Volt $\times\, e$) kann der Rotator das Niveau $n = 2$ erreichen.

Schlußfolgerungen.

1. Es wird dargelegt, daß alle zweifellos existierenden Potentiale, welche von Franck und Einsporn, Loyarte, Jarvis und von Pavlov und Sueva beobachtet wurden und keinen Quantensprüngen zwischen den optischen Niveaus der Bogenserien entsprechen, von diesen in außerordentlich zufriedenstellender Weise durch Addition oder Subtraktion von 1,4 Volt oder seiner Vielfachen sich ableiten.

2. Es wird nachgewiesen, daß die betr. Quantenpotentiale einer Energie entsprechen, welche ein einziges Mal und in einem einzigen Akte abgegeben wird; dieser entsteht durch das Zusammenfallen zweier elementarer Akte. Den Beweis dafür gibt das Vorhandensein einer großen Zahl optischer Linien, deren Wellenzahlen pro cm sehr gut mit denjenigen übereinstimmen, welche man durch Summierung bzw. Subtrahierung von 11 316 oder der Vielfachen zu- bzw. von den Wellenzahlen der Serienlinien erhält; die Zahl 11 316 entspricht dem Potential 1,39 Volt.

Diese Tatsachen muß man der Existenz einer quantifizierten Rotation des Quecksilberatoms zuschreiben, deren diskrete Energie derjenigen des freiachsigen Rotators der Wellen-Mechanik entspricht.

4. Es wird gezeigt, daß diese Rotation den theoretischen Wert der spezifischen Wärme ($^5/_3$) des Quecksilberatoms nicht beeinflußt und daß der Quecksilberdampf bei gewöhnlicher wie bei Temperaturen von z. B. absolut 2500 Grad „entartet" ist.

5. Der Mechanismus des Energieaustausches während des Zusammenpralls eines Elektrons mit einem als Rotator aufgefaßten Atom wird dargelegt, ebenso der Ursprung der quantifizierten Rotierung, welche, wie sich herausstellt, die Quecksilberatome unter den Bedingungen besitzen, unter welchen die Anregungs-Potentiale bestimmt wurden.

Universidad de La Plata Instituto de Física
Juli 12/1929.

(Eingegangen 6. August 1929.)

Spektrographische Untersuchung des Koronaeffekts.

Von S. P. Żebrowski.

Mit Tafel XIII, XIV und XV.

Eine optische Untersuchung der Korona, welche hauptsächlich von Peek[1]) durchgeführt ist, betrifft nur den Durchmesser der Koronahaut in ihrem ultravioletten und sichtbaren Teile, wobei Peek darauf hinweist, daß das Verhältnis der Durchmesser gleich

$$\frac{d_{\text{ultr.}}}{d_{\text{sichtb.}}} = 1{,}8$$

ist. Fig. 1 zeigt eine Aufnahme der Korona durch Glas- und Quarzlinsen, die ich erhalten habe bei einer Spannung von 60 KV für einen Leiter mit 0,055 mm Durchmesser. Aus der Aufnahme sehen wir, daß $d_{\text{ultr.}} = 10$ mm, $d_{\text{sichtb.}} = 2{,}5$ mm ist. Nach Korrektion der erhaltenen Durchmesser der Koronaabbildungen zur Elimination der verschiedenen Vergrößerung der beiden Linsen, erhalten wir

$$\frac{d_{\text{ultr.}}}{d_{\text{sichtb.}}} = 1{,}85$$

d. h. ein Wert, welcher dem von Peek gegebenen nahe liegt.

Ich habe eine Reihe von Versuchen angestellt, zur Bestimmung der Intensität der Korona in

1) F. W. Peek, Phénomènes diélectriques dans la technique des hautes tensions. Paris 1924, S. 80.

ihrem sichtbaren und ultravioletten Teile. Zu diesem Zwecke wurde das Spektrum der Korona mittels eines Quarzspektrographen photographiert. Die gesamte Anordnung ist auf Fig. 2 wiedergegeben.

Den Drähten von 0,055 mm Durchmesser wurde die Hochspannung von 60 KV zugeführt. Einer von den Drähten wurde vor dem Spalt des Spektrographen befestigt. Der Spektrograph wurde mit diesem Draht verbunden und von der Erde durch entsprechende Porzellanisolatoren isoliert. Infolge der geringen Intensität des Koronalichtes gelang es erst nach einer Reihe von Versuchen das Spektrum bei einer Expositionszeit von nicht weniger als einer halben Stunde zu erhalten. Zur Eichung nach Wellenlängen wurde auf derselben Platte das Spektrum einer Quecksilberlampe aufgenommen (Fig. 3).

Aus der Betrachtung des Koronaspektrums folgt, daß dieses Spektrum aus sieben Hauptgruppen besteht, von denen nur eine, und zwar wie man auf der Fig. sehen kann, sehr schwache, im sichtbaren Teile sich befindet. Die sechs übrigen Gruppen befinden sich im ultravioletten Teile des Spektrums.

Fig. 4 zeigt das nach Wellenlängen eingeteilte Koronaspektrum. Es besteht aus 42 Linien,

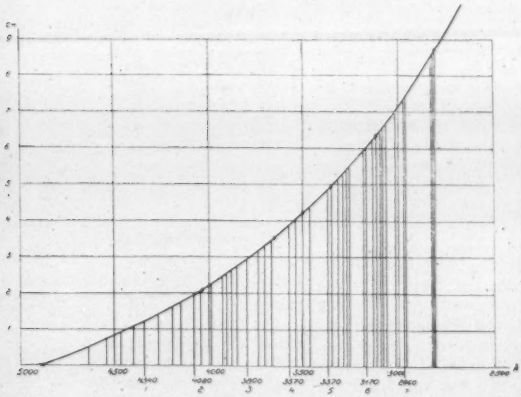


Fig. 4.

deren Wellenlängen in Tabelle 1 angegeben sind. Zum Vergleich sind in derselben Tabelle die entsprechenden Wellenlängen der Linien des Luftspektrums angegeben.

Aus der Tabelle läßt sich sehen, daß das Spektrum der Luft beinahe alle Linien der Korona enthält, außer einigen, die augenscheinlich andern an den Elektroden oder in der Luft befindlichen

Tabelle I.

Linien-nummer	Wellenlänge in Angström. Koronaspektrum	Funkenspektrum nach Neovius[1])
1	4640 Å. E.	
2	4540	4545,1—3
3	4460	4460—3
4	4400	4400—3 *u*
5	4340	4341,8—1 *u*
6	4270	4275,2—1
7	4190	4190—5
8	4150	4152—5
9	4080	4079,1—3
10	4040	4041,5—6 *u*
11	3980	3982,9—4
12	3925	3928,8—2
13	3905	3907,8—1
14	3875	3875,9—1
15	3850	3850,6—3
16	3740	3741,3—1
17	3710	3704,3—
18	3670	—
		nach Hartley und Adeney[2])
19	3575	3576,2
20	3340	3545,2—2 *u*
21	3500	3499,7—1
22	3465	3471,2—2
23	3370	3370,3—2
24	3350	3353,7—3
25	3320	3320—2
26	3280	3274,2—2 *u*
27	3265	3265,2—2
28	3250	3259,9—2
29	3180	—
30	3170	—
31	3130	3134,2—3
32	3115	3122,4—1
33	3100	—
34	3090	—
35	3080	—
36	3065	—
37	3020	3023,1—2
38	2970	—
39	2960	2959,5—2
40	2820	2823,1—2 *u*
41	2815	—
42	2810	—

Körpern angehören. Beim Vergleiche des Koronaspektrums mit dem Luftfunkenspektrum (Fig. 5) sehen wir, daß ihre Gruppenkopflinien zusammenfallen, dagegen ist ein großer Unterschied in der Intensitätsverteilung zu bemerken. Der Grund dafür liegt darin, daß beim Durchbruch des Gases sekundäre Prozesse sich vollziehen und neue Verbindungen gebildet werden, welche wesentlich die Intensitätsverteilung des Spektrums zwischen den Grundlinien verändern (Fig. 5).

1) H. Kayser, Handbuch der Spectroscopie. V. Bd. S. 39. Leipzig 1910.
2) H. Kayser, Handbuch der Spectroscopie. V. Bd. S. 44. Leipzig 1910.

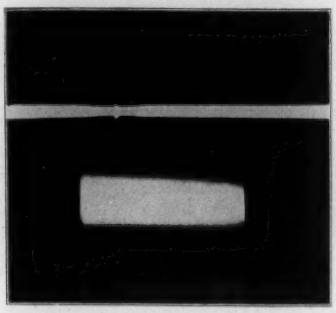


Fig. 1.

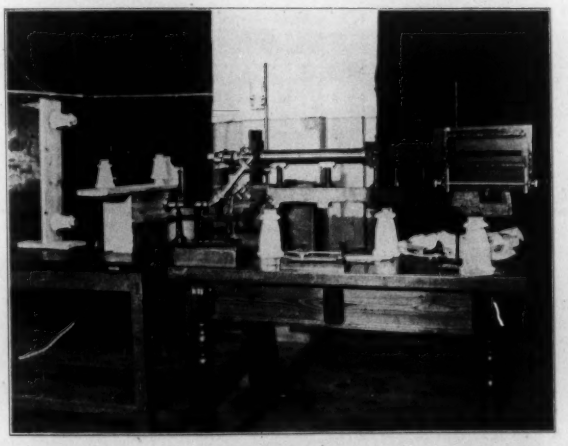


Fig. 2.

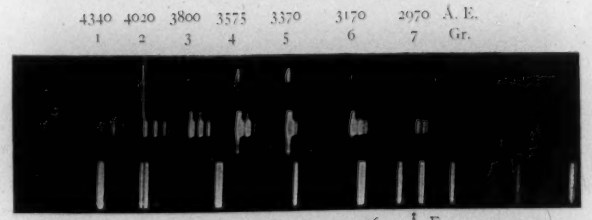


Fig. 3.

Fig. 5.

Fig. 6.

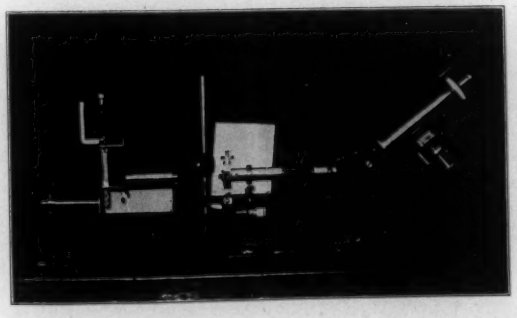


Fig. 8a.

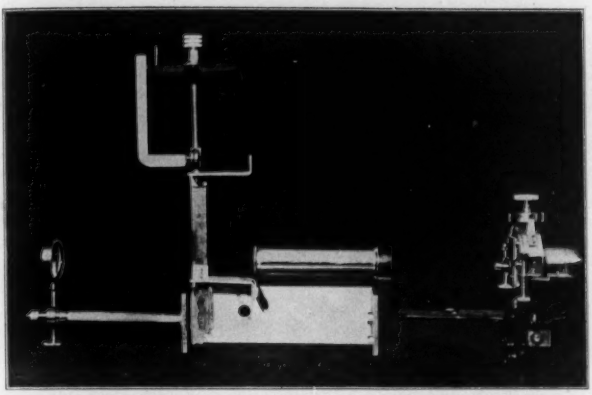


Fig. 8b.

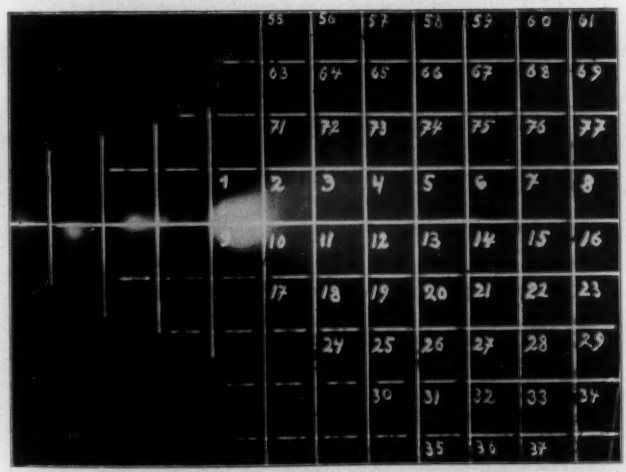

55 56 57 58 59 60 61
63 64 65 66 67 68 69
71 72 73 74 75 76 77
1 2 3 4 5 6 7 8
10 11 12 13 14 15 16
17 18 19 20 21 22 23
24 25 26 27 28 29
30 31 32 33 34
35 36 37

Fig. 11.

Tabelle II.

Beobachter	Temperatur abs.		Methode
	Positive Elektrode	Negative Elektrode	
Violle	3780 Å. E.	2970	Kalorimetr.
Rosetti	4170	3320	Wärmestrahlung mit Thermosäule
Dewar ca.	6000	—	Wärmestrahlung mit Thermosäule
Crova	3300	—	Wärmestrahlung mit Thermosäule
Wilson u. Gray	3570	2630	Wärmestrahlung. emp. Formel für Strahlung v. Kupferoxyd
Aney u. Festing ca.	6000	—	Wärmestrahlung
Le Chaterier	4370	3270	Photometrisch in Rot
Wanner	3700—3900	—	Strahlungsgesetz von Wien
Very	3600—4000	—	$\lambda_m T = \text{const.}$
Féry	3750—4150	—	Boltzmann und $T = \text{const.}$
Lummer u. Pringsheim	3750—4200	—	$\lambda_m T = \text{const.}$
Waidner u. Burgeß	3690	—	Pyrometer Holborn und Kurlbaum
Waidner	3680	—	Pyrometer Wanner
Waidner	3720	—	Pyrometer Le Chatelier
Reich	3700	3140	Pyrometer Wanner u. Photogr.
E. Benedict	4200	—	Isochromaten
Langbein	4200 ± 1 Proz.	—	Isochromaten

Koronaspektrum im Neon.

Zur Erzeugung der Korona in einem einatomen Gase, wurde eine Neonlampe benutzt, deren Spektrum auf Fig. 6 gezeigt ist. Dieses Spektrum ist aus Gruppen ganz ebenso wie das vorige aufgebaut, hat aber einen klarausgeprägten Bandencharakter. Auf dem Spektrogramm sind nur sechs Gruppen vorhanden; augenscheinlich war die siebente Gruppe gänzlich von der Glaswand der Lampe absorbiert[1]).

Es entsteht nun eine wichtige Frage, wie die Energie längs dem Koronaspektrum verteilt ist? Die unmittelbare Messung der Energieverteilung mit Hilfe des Thermoelements, oder Bolometers, ist infolge der schwachen Intensität des Koronaspektrums, mit wesentlichen Schwierigkeiten verbunden. Deshalb wende ich eine indirekte Methode an. Wenn wir einen Radiator mit konstanter Temperatur haben, welcher wesentlich den Strahlungsgesetzen für absolut schwarze Körper folgt, so kann man leicht mit Hilfe der Planckschen Formel die Energieverteilung im Spektrum dieses Radiators finden. Wie bekannt, ist die Energie gleich:

$$J = \frac{C_1 \lambda^{-5}}{e^{\frac{C_2}{\lambda T}} - 1}.$$

Da C_1 proportional J ist, so kann man annehmen, daß $C_1 = 1$; $C_2 = 1{,}43 \cdot 10^8$, wenn die Wellenlänge in Angström gemessen ist. Einen solchen Radiator, dessen Temperatur mit gewisser Annäherung berechnet werden kann, bildet der Krater des Lichtbogens mit Kohlenelektroden. Das bestätigt Tabelle II (aus Hagenbach entnommen).

1) Die siebente Gruppe ist auf den Negativen schwach sichtbar.

Die Temperatur des Kraters, gemessen nach verschiedenen Methoden, [ausgenommen einige

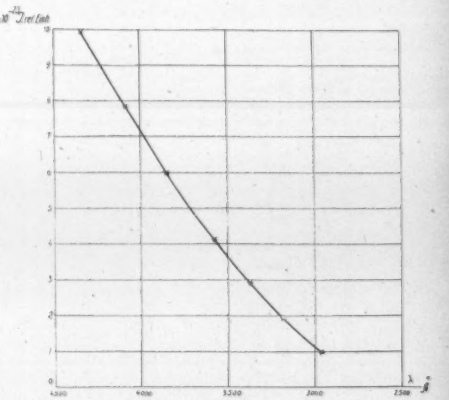


Fig. 7.

nicht zuverlässige Messungen (6000°)] ist ungefähr gleich 3700°. Lummer und Pringsheim haben folgende Formel für den Krater gefunden

$$\lambda_{\max.} T = 2940,$$

wo $\lambda_{\max.}$-Wellenlänge, für welche die Energie das Maximum hat. Für $\lambda_{\max.}$ und T geben sie folgende Werte:

$$\lambda_{\max.} = 0{,}7\mu$$
$$T_{\max.} = 4200°$$
$$T_{\min.} = 3750°.$$

Zur weiteren Berechnung nehme ich die Temperatur des Kraters gleich $T_{\min.} = 3750^0$ an.

Die Verteilung der Energie des Bogenspektrums, berechnet nach Planck, ist durch die Kurve in Fig. 7 veranschaulicht.

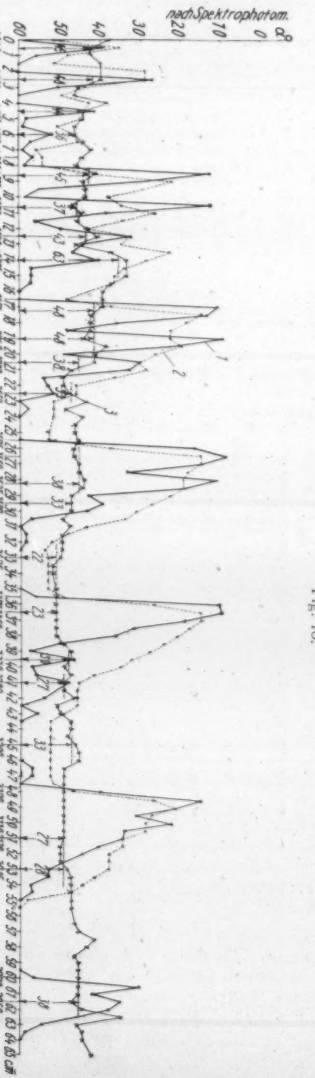


Fig. 9.

Tabelle III gibt die Energie in relativen Einheiten gemessen für verschiedene Wellenlängen des Lichtes: Mittels der Quarzlinse wurde der Krater auf dem Spalt des Spektrographen fokussiert.

Das so erhaltene Spektrum wurde von mir mit Hilfe eines Mikrospektrophotometers photometriert. Diese Anordnung ist in Fig. 8 wiedergegeben.

Tabelle III.

λ	4340	4080	3851	3575	3370	3170	2960 Å. E.
$J \cdot 10^{-23}_{\text{rel. Einh.}}$	9,9	7,85	5,97	4,15	2,89	1,94	0,98

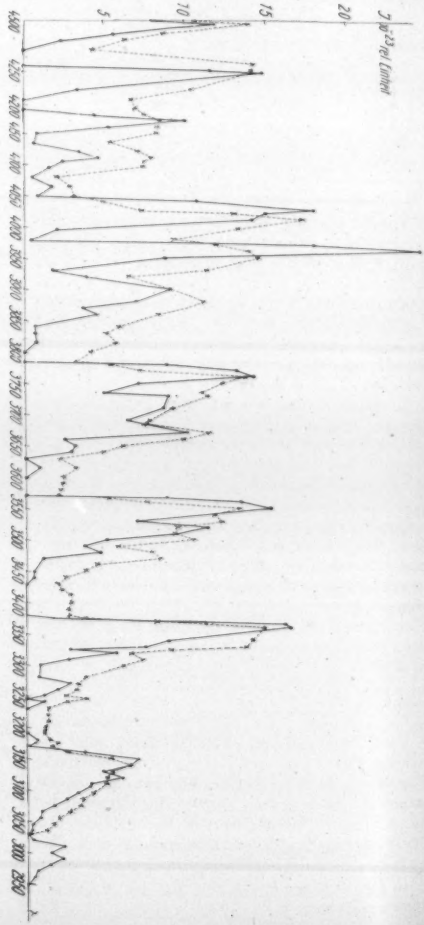


Fig. 10.

Tabelle IV.

λ	$f_{rel.}$ Einheit nach Planck	f_{Luft}	f_{Neon}	λ	$f_{rel.}$ Einheit nach Planck	f_{Luft}	f_{Neon}
4330 Å.E.	9,85	8,05	10,6	3550 Å.E.	3,95	15,1	13,2
4325	9,80	11,8	14,0	3540	3,90	11,1	11,6
4310	9,70	5,6	8,83	3530	3,80	6,96	12,1
4300	9,60	2,3	6,45	3520	3,70	11,2	9,3
4285	9,45	—	4,18	3510	3,65	9,35	9,26
4260	9,25	—	14,2	3500	3,60	5,02	10,4
4250	9,15	11,5	14,1	3490	3,60	3,60	5,74
4245	9,13	14,75	14,0	3480	3,50	4,56	7,85
4220	8,90	3,25	10,3	3470	3,40	1,01	8,30
4205	8,77	—	6,82	3460	3,35	—	4,30
4190	8,70	—	7,0	3450	3,30	0,49	3,66
4180	8,60	4,4	7,55	3440	3,30	0,19	2,44
4170	8,50	9,95	8,50	3430	3,25	—	1,92
4160	8,40	5,25	8,40	3420	3,15	—	2,18
4150	8,35	0,81	8,35	3410	3,10	—	2,79
4135	8,20	0,68	5,47	3400	3,05	—	2,74
4120	8,10	3,47	7,20	3390	3,00	—	2,57
4110	8,00	4,67	8,00	3380	2,95	—	2,51
4105	7,95	2,44	7,55	3375	2,90	1,58	3,57
4095	7,90	1,58	7,50	3370	2,85	11,0	8,03
4080	7,80	0,50	1,99	3365	2,80	15,9	11,1
4065	7,70	1,73	2,88	3360	2,80	16,2	14,6
4050	7,60	0,82	3,08	3340	2,75	8,75	13,9
4040	7,50	10,7	4,95	3330	2,70	7,36	13,5
4025	7,40	17,8	7,4	3325	2,65	2,65	8,93
4020	7,30	14,9	13,0	3320	2,60	5,51	6,45
4010	7,20	14,0	17,2	3310	2,55	2,55	5,26
3995	7,10	2,03	13,2	3300	2,50	0,74	5,93
3980	7,00	0,49	9,28	3280	2,45	0,72	3,60
3970	6,90	17,8	11,9	3270	2,40	2,66	3,17
3960	6,85	24,9	13,9	3260	2,35	1,93	3,10
3950	6,75	8,8	14,5	3250	2,30	0,99	2,30
3930	6,60	1,74	11,3	3245	2,25	—	3,68
3920	6,50	3,84	6,50	3240	2,20	1,01	2,48
3900	6,35	9,02	9,02	3230	2,15	—	1,28
3880	6,25	6,95	11,1	3220	2,1	—	1,25
3870	6,15	3,60	10,1	3210	2,07	—	1,31
3860	6,05	4,54	8,35	3200	2,05	—	1,1
3840	5,90	0,7	5,90	3205	2,05	—	1,05
3830	5,80	0,68	5,11	3190	2,0	—	1,05
3815	5,70	0,76	5,7	3180	1,95	0,58	1,37
3800	5,60	—	4,1	3175	1,90	0,49	1,90
3785	5,55	—	3,2	3170	1,85	—	1,45
3780	5,5	8,8	5,28	3160	1,80	3,54	2,48
3770	5,4	13,0	7,16	3150	1,80	6,90	5,22
3760	5,3	14,0	13,6	3140	1,75	6,41	6,41
3750	5,25	7,1	12,2	3130	1,70	4,6	5,24
3735	5,15	4,94	10,9	3120	1,65	5,87	4,90
3730	5,10	8,90	11,3	3110	1,60	3,97	4,75
3710	4,95	8,55	9,15	3105	1,60	3,86	3,74
3700	4,90	7,92	8,87	3095	1,55	3,10	4,03
3690	4,80	6,36	7,73	3085	1,50	2,4	3,36
3685	4,75	7,53	7,53	3075	1,45	1,62	3,25
3670	4,70	10,0	11,4	3065	1,40	0,84	2,61
3660	4,65	2,41	9,8	3055	1,35	0,74	1,92
3650	4,60	3,06	6,14	3045	1,30	0,24	1,62
3640	4,50	2,86	4,90	3035	1,25	0,27	1,17
3630	4,45	—	2,07	3030	1,20	—	0,18
3615	4,35	0,9	3,15	3020	1,20	0,28	—
3600	4,30	—	2,26	3010	1,15	2,24	
3590	4,25	—	2,31	3000	1,15	1,43	—
3580	4,20	—	2,16	2990	1,10	2,14	—
3570	4,10	—	2,0	2980	1,05	1,37	—
3567	4,05	8,66	5,21	2970	1,00	0,54	—
3560	4,00	13,2	7,54	2960	0,95	0,37	—

Die Kurven der Fig. 9 zeigen die Verteilung der Schwärzung des Filmes nach der Wellenlänge. Da für alle Aufnahmen die Filme gleich waren (Agfa-Röntgen-Films), so kann man annehmen, daß ihre Empfindlichkeit für dieselben Teile des Spektrums konstant ist. Deshalb erlaubt das Verhältnis der Schwärzungen bei verschiedenen Spektren das Verhältnis der von ihnen absorbierten Energiemengen für entsprechende Wellenlängen zu ermitteln. In der Tat haben die Kontrollversuche gezeigt, daß zwischen der Ablesung am Spektrophotometer, mit welchem die Schwärzung gemessen wurde, und der entsprechenden Energie, in gewissen Grenzen eine Linearbeziehung mit einer Genauigkeit von etwa 5 Proz. festgestellt werden kann.

In Fig. 9 sind drei Kurven gegeben. Die Kurven 1 und 2 geben die Verteilung der Schwärzung des Films nach Wellenlängen für das Koronaspektrum in Luft und Neon. Kurve 3 zeigt dasselbe für den Lichtbogen. Nun ist es nicht schwer die Koronaenergie zu berechnen. In der Tat, wenn wir die Verteilung der Energie im Kraterspektrum des Lichtbogens kennen (Fig. 6), so können wir die Ordinaten der Kurve 3, die die Größe der Winkelablesungen am Spektrophotometer vorstellen, in Energieeinheiten umrechnen. Auf diese Weise können wir für jede Wellenlänge die entsprechende Energie des Koronaspektrums ermitteln, indem wir die Werte der Energie des Lichtbogenspektrums mit dem Verhältnis der Ordinaten der beiden Kurven multiplizieren. Die Fläche, welche von der Kurve begrenzt wird, gibt die ganze Energie des Spektrums in relativen Einheiten. Wenn wir das ganze Spektrogramm in eine Reihe von Elementarflächen zerlegen, so berechnen wir mit Leichtigkeit die ganze Energie des Koronaspektrums. Die Ergebnisse der Rechnung sind in Tabelle IV und Fig. 10 gegeben.

Die Rechnungen zeigen, daß die Koronaenergie in Luft im sichtbaren Gebiete (bis 4000 A°) nur 16,75 Proz. der vollen optischen Energie beträgt. Mit anderen Worten, der ultraviolette Teil ist 5mal stärker als der sichtbare Teil der Korona. Für Neon erhält man entsprechend 23,6 Proz. und 76,4 Proz., d. h. daß der ultraviolette Teil ist nur annähernd 3,2mal stärker als der sichtbare Teil des Spektrums. In Tabelle V, Spalte 4, ist die Energie für Neon gleich 29,4 relativer Einheiten angezeigt. In Wirklichkeit ist aber ein kleinerer Wert erhalten. Man muß aber zulassen, daß eine Gruppe des Spektrums durch das Glas absorbiert wurde. Führt man eine entsprechende Korrektion ein, so erhält man den oben angegebenen Wert. Fig. 10 zeigt die Verteilung der Energie im Koronaspektrum in Luft und Neon.

Fig. 11 zeigt photographisch die Koronaentladung von einer Spitze bei Gleichspannung, wobei die Spitze mit dem negativen Pole eines Ventilgleichrichters verbunden war.

Die Verteilung der Strahlenenergie im Raume für diesen Fall wird durch die Isophoten[1]) in Fig. 12 charakterisiert.

Die Koronaerscheinung an der Spitze bedarf noch vom optischen Standpunkte aus weiterer Untersuchung, da in diesem Falle eine ganze

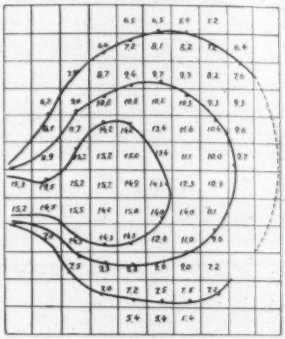


Fig. 12.

Reihe von Erwägungen in Betracht kommen, die nur durch großes Experimentalmaterial unterstützt werden können. Im allgemeinen muß man sagen, daß die Koronaerscheinung vom Standpunkte der elektrischen Prozesse gut untersucht ist, dagegen bleibt vom optischen Standpunkte aus noch viel zu wünschen übrig. Hierbei gibt es leider eine große Lücke. Wenn sie ausgefüllt werden sollte, so würde das ohne Zweifel wesentlich zum Verständnis des komplizierten Prozesses des elektrischen Durchbruchs in Gasen beitragen.

Zum Schluß sage ich meinen innigsten Dank Herrn Prof. B. J. Ugrimoff, dem Dekan der Elektr. Fakultät des Plechanoff-Instituts, für die Unterstützung dieser Untersuchungen, Herrn Prof. N. E. Uspenski, dem Direktor des Instituts, in welchem die beschriebenen Experimente ausgeführt sind und dem Mitarbeiter des Physikalischen Instituts Herrn G. J. Pokrowski, der durch seine wertvollen Hinweise zum wesentlichen Erfolge der vorliegenden Arbeit beigetragen hat.

1) Die Isophoten sind Linien, welche die Punkte mit gleicher Helligkeit vereinigen, d. h. mit gleichem Quantum von Strahlenenergie.

Moskau, Phys. Inst. d. techn. Hochschule, Mai 1929. S. P. Žebrowski.

(Eingegangen 30. Juli 1929.)

Über eine einfache Möglichkeit der anschaulichen Darstellung der Röntgenniveaus durch ein flächenzentriert-kubisches Raumgitterschema.

Von Richard Reinicke.

Fig. 1 zeigt einen aus acht gleich großen Einzelwürfeln zusammengeklebten Würfel der doppelten Kantenlänge. Entsprechend der Tat-

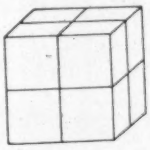


Fig. 1.

sache, daß das Tetraeder der Halbflächner des Würfels ist, wird das Ganze in Fig. 2 in zwei sich um 90° Drehung unterscheidende tetraedrische Zuordnungen zerlegt. In Fig. 3 sind diese nochmals schematisch dargestellt, wobei jede Ecke einen früheren Würfelmittelpunkt repräsentiert.

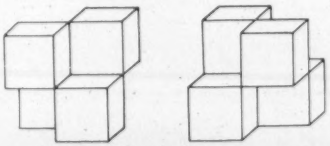


Fig. 2.

Fig. 4 veranschaulicht die Gesamtheit der nach diesem selben Prinzip durch Zusammenbau von lauter Würfeln gewonnenen bisher bekannten Röntgenniveaus. Jeder Würfel, bzw. genauer gesprochen sein Mittelpunkt, ist eine Niveaustufe für sich und trägt die herkömmliche Bezeichnung.

Fig. 3.

Die gegenseitige Zuordnung ist beim Vergleichen mit den Figuren 1 und 2 ohne weiteres erkennbar. An Hand der Abbildungen dürfte es ein Leichtes sein, das zugehörige körperliche Modell aus gleich großen Holzwürfeln selber zusammenzukleben. Zur Erleichterung der Übersicht empfiehlt es sich dabei, die gleichziffrigen Index tragenden Würfel (11, 22, 33, 44) allesamt in einheitlicher Farbe (z. B. grün) anzulegen, während die ungleichziffrig benannten Bestandteile (21, 32, 43) durchgehend etwa rot anzustreichen sind. Der Zusammenhalt des Komplexes wird gemäß den Figuren 1 und 2 durch Einfügen von ungefärbt gebliebenen Hilfswürfeln gewährleistet.

Der Aufbau beginnt zweckmäßigerweise mit dem das K- und das L-Niveau umfassenden Zentralteil. Dessen einzelne Etagen zeigt die linke Hälfte der Fig. 5 der Übersichtlichkeit halber noch einmal besonders von oben her betrachtet (bzw. senkrecht zum Pfeil der Fig. 4 geschnitten) und untereinander gelegt. (Die rechte Hälfte der Figur kommt erst später zur Besprechung.) Die schwarzen Quadrate sind die vier zu innerst gelegenen, einander völlig gleichwertigen Stufen des K-Niveaus, die am besten auch durch schwarze Würfel dargestellt werden.

Die beiden Mittellagen umfassen daneben noch rote 21-Würfel, während die den Polen zugekehrten Schichten nur grüne 11- und 22-Würfel enthalten. Die Figur bringt zugleich zum Ausdruck, wo das Einfügen weißer Stützwürfel unbedingt erforderlich ist. Ist erst der Mittelbau mit seinen K- und L-Niveaus fertiggestellt, so ist das Ankleben der vier tetraedrischen Erker eine Kleinigkeit. Wo in der Fig. 4 noch irgendwelche Zweifel bestehen sollten, schafft ein Blick auf die Figuren 1 und 2 sofort Klarheit.

Das Modell macht die Hauptniveaus durch aufeinander gesetzte Etagen unmittelbar anschaulich. Auch die Anordnung der Unterniveaus läßt einfache geometrische Beziehungen erkennen. Sämtliche Quantenzahlen erhalten auf diese Weise räumlich-geometrische Bedeutung.

Die einzelnen Röntgenlinien kommen bekanntlich durch Energieübergänge zwischen den Niveaustufen zustande. Sämtliche intensiven Linien der verschiedensten Serien werden im Modell durch Vertikalsprünge parallel dem Pfeil der Fig. 4 wiedergegeben. Die stärkste Linie überhaupt, K_α, beruht beispielsweise auf dem Energiesprung

$$L_{22} \rightarrow K.$$

Das nur etwa ein Drittel so starke K_β hat seine Ursache in dem Übergang

$$M_{22} \rightarrow K.$$

Es ist weniger intensiv wegen der leichten Schrägstellung gegen die polare Pfeilachse, dagegen ist es härter infolge der größeren freiwerdenden Fallenergie. Ähnliche Überlegungen gelten von der Linie K_γ, der bekanntlich der

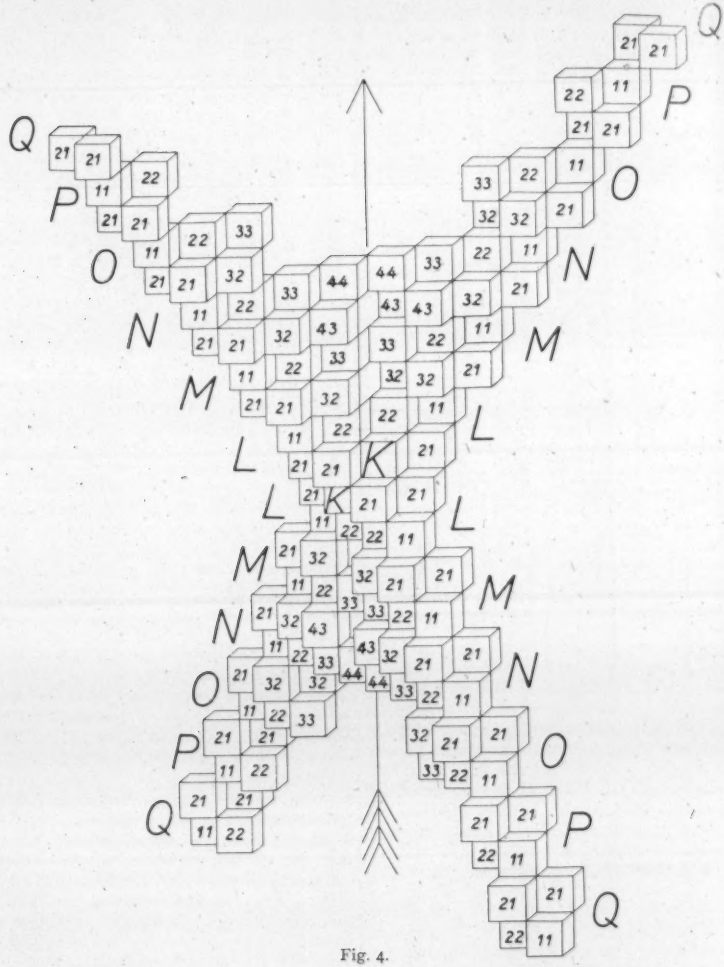


Fig. 4.

Sprung

$$N_{22} \rightarrow K$$

zugeordnet ist. Auch die schwache Linie K_α, ist auf einen Schrägsprung zurückzuführen.

Die entsprechenden Betrachtungen lassen sich konsequent für alle übrigen Serien anstellen.

Ein besonderer Vorzug des Modells ist es, daß es unmittelbar zum Ausdruck bringt, warum wohl die starken Vertikallinien

$$\begin{array}{ll} M_\alpha & N_{44} \rightarrow M_{33} \\ L_\alpha & M_{33} \rightarrow L_{22} \\ K_\alpha & L_{22} \rightarrow K \end{array}$$

existieren, aber keine Linie etwa

$$\begin{array}{l} N_{44} \rightarrow K \\ M_{33} \rightarrow K \\ N_{44} \rightarrow L_{22}\,. \end{array}$$

Hierbei liegt nämlich einfach sterische Hinde-

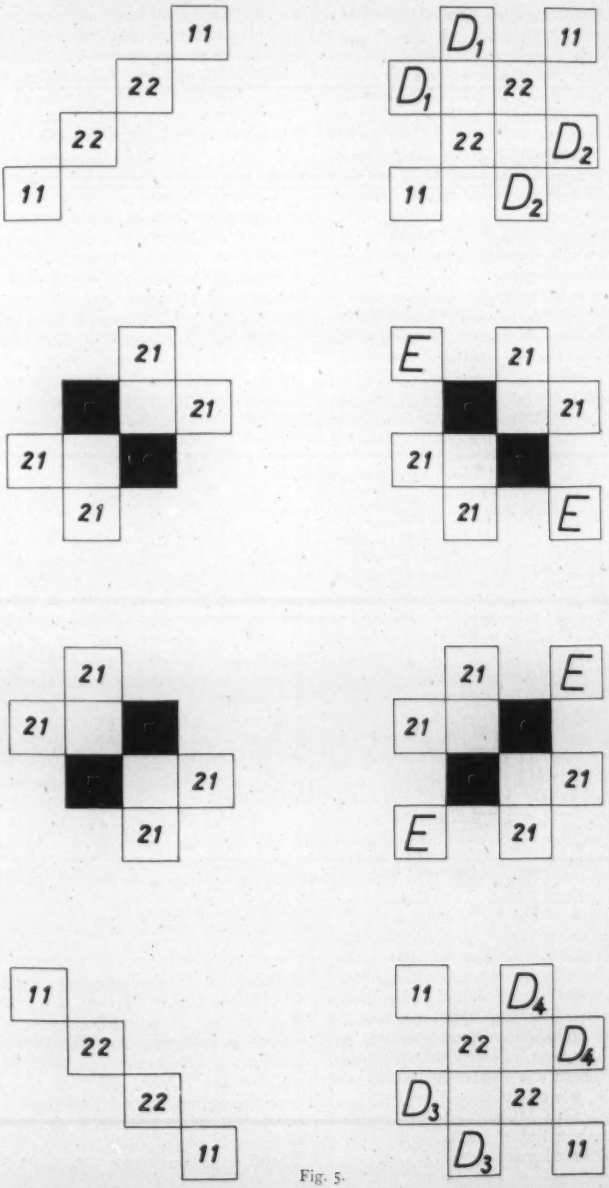

11
22
22
11
D1
11
D1
22
22
D2
11
D2
21
21
21
21
E
21
21
21
21
E
21
21
21
21
21
21
E
21
E
21
11
22
22
11
11
D4
22
D4
D3
22
D3
11

Fig. 5.

rung vor. Aus demselben Grunde fehlen auch alle diejenigen Schräglinien, die mitten durch einen dazwischen gelegenen Würfel hindurch führen würden. So findet in unserer Bildersprache ein großer Teil der Kombinations- und Auswahlregeln eine überraschende räumliche Deutung. Die in sehr starken äußeren Feldern beobachtete Durchbrechung der Auswahlregeln bei großen Atomen könnte man durch eine dabei erfolgende Deformation des ganzen Gerüstes mühelos erklären.

Ausgezeichnet kommen bei unserem Modell die bekannten Dublettbeziehungen als Selbstverständlichkeiten heraus.

Das ganze Schema ist gar nichts anderes als ein Ausschnitt aus einem flächenzentrierten kubischen Gitter, wie man es beispielsweise erhält, wenn man sich aus dem Kochsalzgitter die eine Ionenart fortdenkt.

Das Modell birgt noch andere Möglichkeiten in sich, die an den folgenden Figuren erläutert werden sollen. Fig. 6 gibt für den Spezialfall des

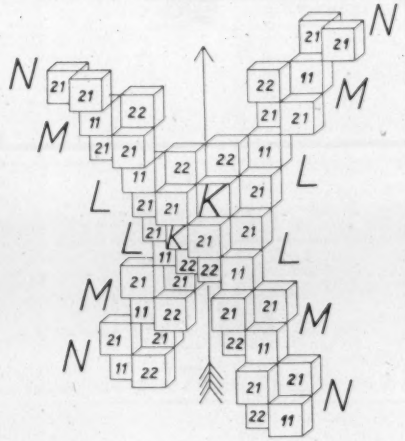


Fig. 6.

Nickels die Gesamtheit der bisher aufgefundenen Röntgenniveaus wieder. Sie umfaßt 48 bunte Würfelchen. Wenn man annimmt, daß jedes davon eine Masseneinheit versinnbildlicht, so fehlen mithin noch 12 Einheiten am Atomgewicht 60 des höchsten Nickelisotops. Diese Zahl wird genau erreicht, wenn man das L-Niveautetraeder zum Würfel auffüllt, wie die rechte Hälfte der Fig. 5 in den maßgebenden Mitteletagen im Vergleich zur unvollständigen linken Hälfte, sowie Fig. 7 in Gesamtansicht erkennen lassen.

Auch die Ordnungszahl kann symbolisiert werden durch die allerdings willkürliche Festsetzung, daß sie gleich der Anzahl der überhaupt eingebauten Würfelpaare sei. Fig. 6 enthält deren, wie sich leicht übersehen läßt, 24. Hierzu treten bei der Vervollständigung zum Würfel die vier D-Paare der rechten Hälfte der Fig. 5, so daß in der Tat die Zahl 28 exakt herauskommt. In diesem Sinne wäre das in Fig. 2 in zwei Ansichten dargestellte Gebilde gar nichts anderes als das Helium mit der Ordnungszahl 2 und der Masse 4. Ganz analoge Betrachtungen gelten von allen übrigen Elementen.

Da alle Isotope desselben Elements die gleiche Ordnungszahl, also dieselbe Anzahl gepaarter Würfel haben, so könnten sie durch das Hinzutreten von mehr oder weniger Einzelwürfeln E (Fig. 5) erklärt werden. In der Tat würde die Differenz hier zur Deutung sämtlicher bis zum Nickel einschließlich bekannten Isotope ausreichen. Das zweite Nickelisotop der Masse 58 würde sich also von dem schon besprochenen

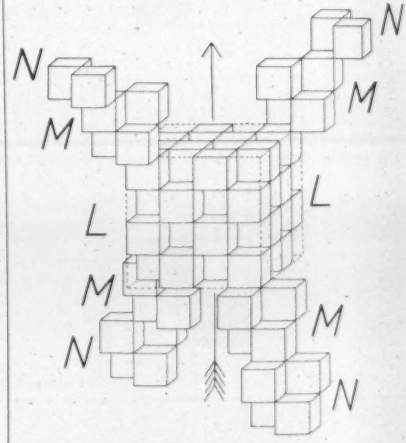


Fig. 7.

durch das Fehlen zweier zentralen Einzelergänzungswürfel E unterscheiden. Beim Kobalt mit der Ordnungszahl 27 und der Masse 59 hätte man ein Paar D als fehlend bzw. nur zur Hälfte besetzt anzunehmen. Das Eisen (Ordnungszahl 26) hätte einen Fehlbestand an zwei solchen Paaren und daneben 2 bzw. alle 4 E.

Außerordentlich merkwürdige Resultate ergeben sich, wenn man die Frage aufwirft, ob sich nicht auch die M-Schale vom Tetraeder zum Würfel auffüllen könne. Es stellt sich nämlich

heraus, daß dabei neben weiteren Einzelgruppen gerade 14 Würfelpaare räumlich untergebracht werden können — und das ist genau die Anzahl der Metalle der seltenen Erden. Ihr überwiegend übereinstimmendes chemisches Verhalten würde ganz im bisherigen Sinne in dem Unverändertbleiben der Außenkonstellationen seine Ursache finden.

Eine Analogie zwischen den beiden Auffüllungsvorgängen vom Tetraeder zum Würfel besteht außer diesen zahlenmäßigen Zusammenhängen ferner noch insofern, als sich bekanntlich auch die meisten Metalle der seltenen Erden durch besondere magnetische Eigenschaften auszeichnen. Möglicherweise liegt hier der Schlüssel zu der noch unentwirrten großen Mannigfaltigkeit der optischen Emissions- und Absorptionsspektren.

Nicht rein zufällig bzw. gleichgültig ist endlich die Tatsache, daß sowohl in der Fig. 4 als auch in den Fig. 6 und 7 die vier äußeren Ecken oben und unten verschieden ausgebildet sind. Hier sind nämlich die Hauptvalenzen lokalisiert anzunehmen, und die Figuren würden demzufolge vorwiegend zweiwertige Elemente vorstellen. Es ist in der Tat möglich, unter diesem Gesichtspunkt die chemischen Eigenschaften der sämtlichen Elemente des periodischen Systems einheitlich zu betrachten, einschließlich der durch die Nebenvalenzen bedingten.

Das vorstehend beschriebene Modell ist natürlich nur ein bildliches Symbol mit den Vorzügen, aber auch mit den Schwächen eines solchen. Chemisch läßt sich damit ungeheuer viel anfangen, wie Verfasser bereits gezeigt hat[1]) und in Ausdehnung dieser Betrachtungen auf andere Elemente noch weiter zeigen wird. Aber auch für den Physiker dürfte es von größtem Wert sein, da es, wie mir scheint, eine Möglichkeit eröffnet, endlich den noch nicht entzifferten Spektren beizukommen.

1) Über den gemeinsamen Ursprung aller Atome. I und II. Selbstverlag, München 1928. Neue quantitative Betrachtungen über die Gestalt des Benzolringes sowie über die Stellung seiner sechs Wasserstoffatome. Selbstverlag, München-Schwabing, Germaniastraße 28, 1929.

(Eingegangen 4. Februar 1929.)

Über die Helligkeitsverteilung am Himmel.

Von G. I. Pokrowski.

In dieser Mitteilung wird eine Formel abgeleitet, welche die Helligkeit eines gegebenen Punktes des blauen Himmels als Funktion der Winkelhöhe über dem Horizont und der Winkeldistanz dieses Punktes von der Sonne angibt. Von dieser Formel ausgehend werden die Isophoten auf dem Himmel berechnet. Die Zusammenstellung der Theorie mit den Experimenten von Dorno zeigt im ganzen eine gute Übereinstimmung.

Die theoretischen Fragen der Lichtzerstreuung in der Atmosphäre im Zusammenhang mit der Helligkeitsverteilung auf dem Himmel sind vielmals seit längerer Zeit untersucht worden. Doch ist meines Wissens bis jetzt noch kein Ausdruck gegeben worden, welcher die gesamte Helligkeitsverteilung des blauen Himmels für beliebigen Sonnenstand auch annähernd darstellen könnte.

Es ist inzwischen, von meinen früheren Arbeiten[1]) ausgehend, möglich geworden, einen solchen Ausdruck in ganz allgemeiner Form abzuleiten. Darin besteht der Zweck dieser Mitteilung.

Die Helligkeit H des Himmels kann als Funktion von folgenden zwei Veränderlichen dargestellt werden. Erstens der Winkelhöhe φ des anvisierten Punktes über dem Horizont und zweitens der Winkeldistanz Θ dieses Punktes von der Sonne. Ist die Lage der Sonne bekannt, so ist es möglich, für jeden gegebenen Punkt diese zwei Winkelkoordinaten ohne Mühe zu bestimmen. Andererseits ist es auch möglich, H als eine Funktion von Θ und φ darzustellen.

Betrachten wir zuerst H als Funktion von Θ. Hier müssen in erster Linie folgende zwei Faktoren in Betracht gezogen werden: die Interferenz des Lichtes, welches von verschiedenen Zentren bzw. Dichteschwankungen gestreut wird, und die Zerstreuungsfähigkeit dieser Zentren als Funktion von Θ. Zwei streuende Zentren A und B sind schematisch in Fig. 1 dargestellt. Die Entfernung zwischen ihnen ist a. Der Winkel zwischen a und der Richtung der einfallenden Strahlen ist α. Hat das einfallende Licht keine Phasendifferenz, so liegt, wie bekannt, das Hauptinterferenzmaximum des gestreuten Lichtes bei $\Theta = 0^0$. Haben aber die einfallenden Strahlen einen Gangunterschied Δ, so wird dieses Maximum verschoben, und zwar so, daß der entsprechende Winkel Θ einer solchen Gleichung folgt:

$$a \cdot \cos\alpha + \Delta = a \cdot \cos(\alpha - \Theta)$$

1) Zeitschr. f. Phys. **34**, 49, 1925; **34**, 496, 1925; **53**, 67, 1929.

daraus erhält man

$$\Delta = a\,[\cos(\alpha - \Theta) - \cos\alpha].$$

Diese Tatsache kann durch folgendes Experiment illustriert werden. Man kann eine Beugung des Lichtes an einem dünnen Draht in bekannter Weise erhalten. In den Strahlengang kann dann ein dünner Zelluloidfilm so eingeführt werden,

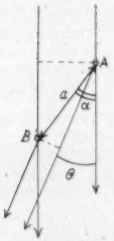


Fig. 1.

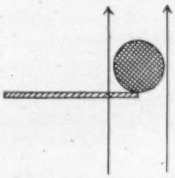


Fig. 2.

wie es die Fig. 2 im Schnitt normal zur Drahtaxe zeigt. Dann erhält man einen Gangunterschied für die Strahlen welche vom Drahte links und rechts vorbeigehen, was eine Verschiebung der Intensitätsmaxima im Beugungsbilde verursacht. Man kann dabei zwei Teile des Beugungsbildes vergleichen, welche verschiedenen Dicken der Zelluloidfilme entsprechen. Fig. 3 gibt eine Photographie des Beugungsbildes an

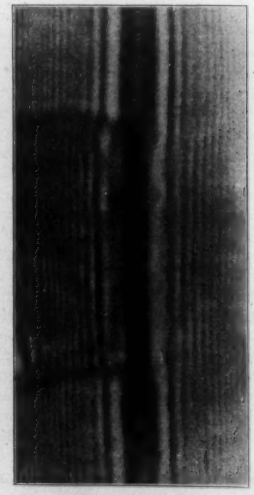


Fig. 3.

einem solchen Drahte. Es ist eine deutliche Verschiebung der Interferenzstreifen sichtbar, welche dem Filme entspricht.

Im Fall der Lichtzerstreuung in ausgedehnten Atmosphärenschichten werden nur solche Fälle eine größere Bedeutung haben, in welchen α und Θ (Fig. 1) wenig verschieden sind, da in anderen Fällen das gestreute Licht beim Durchgang größerer Schichten von Luft seine Interferenzfähigkeit wegen Dichteschwankungen der Luft verlieren wird. Für den Fall aber, daß $\Theta = \alpha$ ist, erhält man

$$\Delta = a\,(1 - \cos\Theta). \qquad (1)$$

Die Helligkeit H eines in gegebener Richtung beobachteten Himmelsteiles muß dabei proportional der Intensität des Lichtes sein, welches um den Winkel Θ von der Primärrichtung abgelenkt ist. Verzichtet man auf sekundäre Interferenzmaxima, so kann angenommen werden, daß H

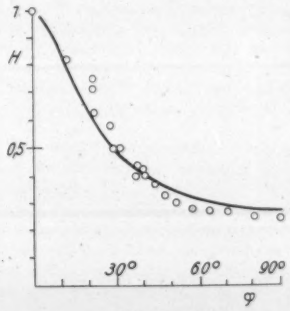


Fig. 4.

proportional der Wahrscheinlichkeit W ist, daß Δ der Formel (1) folgt:

$$H = KW$$

Im einfachsten Falle ist es zulässig, daß

$$W = e^{-b^2\Delta^2}$$

ist, oder

$$dW = e^{-b^2a^2(1-\cos\Theta)^2}\,da$$

ist. Hier bedeutet b einen Koeffizienten, welcher die Dichteschwankungen charakterisiert. Da es im allgemeinen verschiedene Werte von a geben kann, so kann geschrieben werden

$$H = K\int_0^a e^{-b^2a^2(1-\cos\Theta)^2}\,da\,.$$

Kann a genügend groß sein, so ergibt sich

$$H = \frac{K}{b\,(1-\cos\Theta)}\int_0^\infty e^{-\eta^2}\,d\eta\,.$$

Daraus folgt:

$$H = \frac{\sqrt{\pi}\, K}{2b\,(1 - \cos\Theta)} \qquad (2)$$

K kann jetzt als Funktion der Zerstreuungsfähigkeit einzelner Zentren nach Rayleigh folgendermaßen ausgedrückt werden

$$K = K_1\,(1 + \cos^2\Theta).$$

Andererseits ist K_1 abhängig von der Dicke der leuchtenden Schicht. Würde man zulassen, daß die Atmosphäre eine durch planparallele Flächen

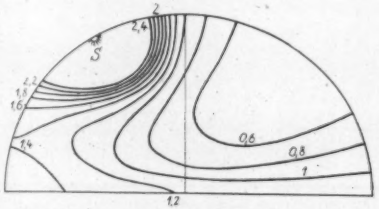


Fig. 5.

begrenzte Schicht ist, so könnte man diese Dicke L als Funktion von φ, dem Winkel zwischen der Beobachtungsrichtung und einer horizontalen Linie, so ausdrücken:

$$L = \frac{L_0}{\sin\varphi}.$$

Die Helligkeit einer leuchtenden Schicht, in unse-

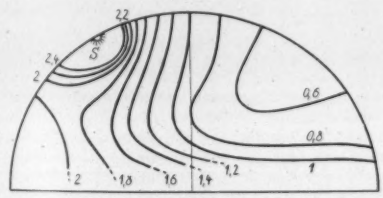


Fig. 6.

rem Fall also K_1, kann aus einer solchen Formel[1]) berechnet werden:

$$K_1 = K_0\,(1 - e^{-EL}),$$

wo K_0 eine Konstante und E den Extinktionkoeffizienten bedeuten. Nach dem Gesagten kann geschrieben werden:

$$H = \frac{\sqrt{\pi}\, K_0\,(1 + \cos^2\Theta)\left(1 - e^{-\frac{P}{\sin\varphi}}\right)}{2b\,(1 - \cos\Theta)},$$

1) G. I. Pokrowski, Zeitschr. f. Phys. **34**, 496, 1925.

wo $P = EL_0$ ist. Bezeichnet man

$$\frac{\sqrt{\pi}\cdot K_0}{2b} = H_0,$$

so erhält man schließlich

$$H = \frac{H_0\,(1 + \cos^2\Theta)\left(1 - e^{-\frac{P}{\sin\varphi}}\right)}{1 - \cos\Theta}. \qquad (3)$$

Infolge der Sekundärlichtzerstreuung, ebenso auch der Zerstreuung an größeren Teilchen, wird bei bedeutenden Werten von Θ diese Formel nicht ganz exakt sein, ebenso wie bei sehr kleinen Θ.

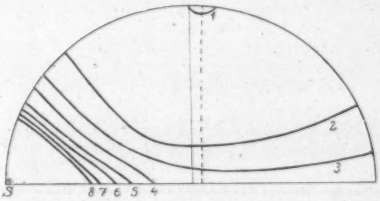


Fig. 7.

Die Abweichungen bei größerem Θ können dadurch teilweise eliminiert werden, daß man in Formel (3) in der rechten Seite ein Glied A addiert. Dann erhält man:

$$H = \left[\frac{H_0\,(1 + \cos^2\Theta)}{1 - \cos\Theta} + A\right]\left(1 - e^{-\frac{P}{\sin\varphi}}\right). \qquad (4)$$

Diese Formel erlaubt die Helligkeitsverteilung auf dem ganzen Himmel zu berechnen, voraus-

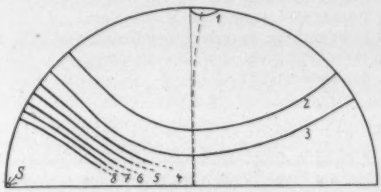


Fig. 8.

gesetzt, daß keine örtlichen Störungen und Inhomogenitäten vorkommen. Meine Messungen von H in Moskau[1]) in Zusammenstellung mit den Ergebnissen von Dorno[2]) für Davos zeigen, daß in beiden Fällen die Werte P und A nahezu dieselben bleiben. Fig. 4 ist eine Zusammenstellung der Kurve, welche in Moskau erhalten ist, mit den Punkten, welche den Messungen von Dorno

1) G. I. Pokrowski, Zeitschr. f. Phys. **34**, 49, 1925.

2) C. Dorno, Physik der Sonnen- und Himmelsstrahlung. Braunschweig, 1919.

entsprechen. Diese Kurve gibt H als Funktion von φ bei $\Theta = \text{const}$. Um eine eingehende Prüfung der Formel (4) auszuführen, kann man nach dieser Formel die Isophoten für den ganzen Himmel konstruieren. In den Figuren 5 und 7 sind solche Isophoten in stereographischer Projektion dargestellt für Fälle, wenn die Sonnenhöhe gleich 60^0 bzw. 0^0 ist. Durch S ist in den Figuren die Sonne bezeichnet. Bei der Rechnung ist angenommen, daß $p = 0{,}32$, und

$$\frac{H_0}{A} = \frac{1}{5}$$

ist. H ist im Zenith immer gleich 1 gesetzt. In Fig. 6 und 8 sind entsprechende Experimentalkurven von Dorno wiedergegeben. Die Zusammenstellung der theoretischen und experimentellen Isophoten zeigt, daß im Ganzen eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment festgestellt werden kann.

Moskau, Phys. Institut d. technischen Hochschule, April 1929.

(Eingegangen 18. Juli 1929.)

VORTRÄGE UND DISKUSSIONEN DER THEORETISCH-PHYSIKALISCHEN KONFERENZ IN CHARKOW (19.—25. MAI 1929).

Das Ukrainische Physikalisch-Technische Institut hat am 19.—26. Mai 1929 in Charkow eine Konferenz über die Fragen der neuen Einsteinschen Feldtheorie und der Quantenmechanik veranstaltet. Im folgenden wird der Inhalt der Vorträge kurz wiedergegeben, und zwar waren die Vorträge der Herren V. Fréedericksz, A. Isakson, J. Grommer, H. Mandel, Ig. Tamm, M. Leontowitsch, V. Fock, D. Iwanenko, V. Ambarzumian und L. Landau in Nr. 19 abgedruckt, die den ersten Teil dieses Berichtes bilden. Der zweite Teil, der in dieser Nummer der Zeitschrift erscheint, enthält die Vorträge der Herren P. Jordan, J. Frenkel, W. Heitler, und G. Gamow.

D. Iwanenko. V. Fock.

P. Jordan (Hamburg), Der gegenwärtige Stand der Quantenelektrodynamik.

Inhalt:

I. Quantelung der Eigenschwingungen. Existenz von Korpuskeln.
II. Direkte Quantelung des Kontinuums.
III. Relativistische Invarianz der Quantelung.
IV. Mehrkörperproblem und Feldquantelung.
V. Ergebnisse und Probleme der Quantenelektrodynamik.

I. Quantelung der Hohlraumeigenschwingungen. Existenz von Korpuskeln.

Der Gedanke, daß die Eigenschwingungen eines elektromagnetischen Hohlraums — ebenso, wie etwa die Eigenschwingungen eines materiellen Kristalls — „gequantelt" seien, ist schon vor der Quantenmechanik entwickelt worden (Debye 1910). Es sollte danach eine Hohlraumeigenschwingung der Frequenz ν ihre Energie nur in Beträgen $h\nu$ ändern können. Dieser Gedanke führte zu zwei wichtigen Folgerungen. Erstens nämlich ergab er das Plancksche Gesetz: Ein Hohlraum vom Volum V besitzt $8\pi\nu^2 c^{-3} V \Delta\nu$ Eigenschwingungen im Frequenzbereich $\nu, \nu+\Delta\nu$; wenn also auf jede einzelne, wie auf einen materiellen Planckschen Oszillator derselben Frequenz ν, bei der Temperatur T ein mittlerer Energiebetrag

$$\varepsilon_\nu = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \tag{1}$$

entfällt, so ergibt sich die Plancksche Formel aus

$$\varrho_\nu = 8\pi\nu^2 c^{-3} \cdot \varepsilon_\nu. \tag{2}$$

Zweitens ergibt sich (nach einer Bemerkung von Flamm) eine Erklärung der Bohrschen Frequenzbedingung. Während diese in der Bohrschen Theorie der Atome selbständig neben den Quantelungsregeln ($\int p dq = n\hbar$) auftrat, kann sie auf diese letzteren zurückgeführt werden: Ein vom Atom abgegebener Energiebetrag ΔW kann eben nur von einem solchen gequantelten Hohlraumoszillator aufgenommen werden, der die Frequenz $\nu = \Delta W/h$ besitzt.

Nach der Aufstellung der Quantenmechanik wurde es möglich, diese Quantelung der Hohlraumeigenschwingungen theoretisch exakt zu formulieren, derart, daß nicht nur die diskreten Energiewerte der Strahlungsoszillatoren in der schon besprochenen Weise festgelegt wurden, sondern auch die ganze Kinematik und Dynamik der Wellenbewegungen entsprechend quantenmechanisch modifiziert wurde.

Zur Erläuterung der mathematischen Theorie möge statt des Hohlraums das einfachere Bei-

spiel einer schwingenden Saite

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}, \\ &u = u(x,t); \quad u(0,t) = u(1,t) = 0 \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

betrachtet werden, deren Energie durch

$$H = \frac{1}{2}\int_0^1 \left\{\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)^2\right\} dx \tag{4}$$

gegeben ist. Mit

$$\left.\begin{aligned} u &= \sum_k q_k \cdot \sin k\pi x, \\ q_k &= 2\int_0^1 u \cdot \sin k\pi x \cdot dx \\ p_k &= \frac{1}{2}\dot{q}_k \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

gewinnen wir dann kanonische Koordinaten q_k und Impulse p_k der verschiednen Eigenschwingungen ($k = 1, 2, \ldots$). Die Energie nämlich wird gleich

$$H = \sum_k \left(p_k^2 + \frac{k^2\pi^2}{4} q_k^2\right), \tag{6}$$

und (3) wird äquivalent mit den zu (6) gehörigen kanonischen Bewegungsgleichungen für die q_k, p_k. Dies ist die klassische Theorie der schwingenden Saite, die wir nun in die Quantenmechanik übersetzen sollen.

Dazu werden die Gleichungen (5), (6) beibehalten, jedoch jetzt für Matrizen q_k, p_k; und es werden die charakteristischen Gesetze der Quantenmechanik auf die q_k, p_k angewandt. Es wird also, wenn wir $[\xi, \eta]$ für $\xi\eta - \eta\xi$ schreiben:

$$\left.\begin{aligned} [q_k, q_l] &= [p_k, p_l] = 0, \\ [p_k, q_l] &= \frac{h}{2\pi i}\delta_{kl}. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Die Energie H muß Diagonalmatrix sein; und die zeitliche Ableitung F irgendeiner Funktion F der q_k, p_k ist gegeben durch

$$\frac{h}{2\pi i}\dot{F} = [H, F]. \tag{8}$$

Danach bleibt auch die Wellengleichung (3) ungeändert bestehen, und zwar als eine Folge der Ansätze (5) bis (8). (Man beachte, daß x nach wie vor eine gewöhnliche Zahl bleibt.) Genau dasselbe Schema kann auf den Strahlungshohlraum angewandt werden.

Daß man mit diesen Formulierungen wirklich eine in einschneidender Weise von der klassischen Wellentheorie verschiedene Theorie der Strahlungsvorgänge besitzt, zeigt sich, wenn man sie anwendet auf eine zuerst von Einstein untersuchte Frage. Denken wir uns ein kleines Teilstück V_0 in einem Hohlraum vom Volum V abgegrenzt ($V_0 \ll V$), und nennen wir $\bar{E}_0$ die in V_0 enthaltene Energie des Frequenzintervalls $\nu, \nu + \Delta\nu$, und $\Delta E_0 = E_0 - \bar{E}_0$, wo $\bar{E}_0$ der Zeitmittelwert von E_0 ist. Man kann nun nach der Wellentheorie das mittlere Schwankungsquadrat $\overline{(\Delta E_0)^2}$ berechnen; und man bekommt, wenn man die klassische Kinematik des Wellenvorgangs zugrunde legt:

$$\overline{(\Delta E_0)^2} = \frac{\bar{E}_0^2 c^3}{8\pi\nu^2 \Delta\nu \cdot V_0}. \tag{9}$$

Die Zuverlässigkeit dieser zuerst von Lorentz wellentheoretisch errechneten Formel ist übrigens noch in langwierigen und schwierigen Diskussionen von Einstein, v. Laue und Planck erörtert worden, weil Lorentz nicht einen Zeitmittelwert, sondern einen Phasenmittelwert $\overline{(\Delta E_0)^2}$ berechnet hatte, dessen zwangsläufige Bestimmtheit bezweifelt wurde. Erst der Nachweis[1]), daß $\overline{(\Delta E_0)^2}$ unmittelbar als exakter Zeitmittelwert bestimmt werden kann, zeigte endgültig, daß (9) eine unausweichliche Folgerung der klassischen Wellentheorie ist.

Unsere durch die Einführung der neuen quantentheoretischen Kinematik abgeänderte Wellentheorie führt aber zu einem anderen Ergebnis[1]):

$$\overline{(\Delta E_0)^2} = h\nu \cdot \bar{E}_0 + \frac{\bar{E}_0^2 c^3}{8\pi\nu^2 \cdot \Delta\nu \cdot V_0}. \tag{10}$$

Daß nun in Wirklichkeit nur die quantenmechanische Formel (10) und nicht die klassische (9) physikalisch richtig sein kann, ist schon lange vor der Quantenmechanik von Einstein[2]) festgestellt worden; aus thermodynamisch-statistischen Gründen ist nämlich nur (10) und nicht (9) vereinbar mit dem Planckschen Gesetz. Es ist eben nicht möglich, in widerspruchsfreier Weise eine aus klassischen und quantentheoretischen Elementen gemischte Theorie durchzuführen: Mit der Annahme diskret gequantelter Hohlraumoszillatoren (die ja die Plancksche Formel ergibt) ist auch die Notwendigkeit begründet, die ganze Kinematik der Wellenvorgänge im quantenmechanischen Sinne zu reformieren.

Die grundsätzliche Bedeutung unseres Ergebnisses erhellt nun daraus, daß gerade die Schwankungserscheinungen im Strahlungsfeld nach Einstein die wesentlichste Veranlassung zur Einführung der Vorstellung korpuskularer Lichtquanten geben. Betrachten wir (10) für den Grenzfall sehr kleiner Strahlungsdichte

1) M. Born, W. Heisenberg u. P. Jordan, Zeitschr. f. Phys. **35**, 557, 1925.

2) A. Einstein, Physik. Zeitschr. **10**, 185, 1909.

$E_0/\Delta\nu \cdot V_0$, so können wir unter Vernachlässigung des zweiten Summanden schreiben:

$$\left(\frac{\Delta E_0}{h\nu}\right)^2 = \frac{E_0}{h\nu}, \tag{11}$$

und das zeigt, daß sich die Hohlraumstrahlung in diesem Grenzfall bezüglich ihrer Schwankungen ebenso verhält, als wenn sie aus Lichtkorpuskeln $h\nu$ bestünde. Einstein zog also die Folgerung, daß die Wellentheorie notwendig durch die Korpuskularvorstellung ersetzt oder wenigstens ergänzt werden müsse.

Aber nun hat das Problem durch unsere Feststellungen eine ganz andre Wendung genommen. Wir sehen, daß es doch nicht nötig ist, die Wellentheorie der Strahlung zugunsten andrer Modellvorstellungen zu verlassen oder einzuschränken; sondern es kommt nur darauf an, die Wellentheorie in die Quantenmechanik zu übertragen. Dann ergeben sich die Schwankungseffekte, welche das Vorhandensein korpuskularer Lichtquanten im Strahlungsfeld erweisen, von selbst als Folgerungen der Wellentheorie. Das alte und berühmte Problem, wie man Wellen und Korpuskeln in der Strahlung einheitlich verstehen könne, darf danach als im Prinzip erledigt angesehen werden.

Ich glaube, daß dies das entscheidende Ergebnis der quantenmechanischen Elektrodynamik ist, und daß es auch den zuverlässigen und allein möglichen Ausgangspunkt bildet für die Inangriffnahme des noch tieferen Problems der Existenz korpuskularer Elektronen.

Bekanntlich ist viel Arbeit darauf verwandt worden, ein Verständnis dieser Tatsache auf dem Boden klassischer Theorien (einschließlich allgemeiner Relativität) zu erreichen. Besonders G. Mie hat ganz eingehend und ausführlich diskutiert, ob oder wie man unter vernünftigen Annahmen eine klassische Feldtheorie der Elektronen zustande bringen könnte. Es darf wohl aber als das eigentliche Ergebnis dieser Bemühungen gerade die negative Feststellung betrachtet werden, daß es unmöglich scheint, die Elektronenexistenz anders zu verstehen, als einen charakteristischen Quanteneffekt.

Nun ist es uns gelungen, die Existenz der Lichtkorpuskeln als quantenmechanischen Effekt zu begreifen: Die Quantelung der elektromagnetischen Wellen ergibt alles. Analog muß die Elektronenexistenz verstanden werden aus einer Quantelung de Broglie scher Wellen.

Im folgenden soll gezeigt werden, wieweit es bislang gelungen ist, in diesem Sinne eine Quantentheorie der Elektronen und ihrer elektrodynamischen Wirkungen aufzubauen, welche Schwierigkeiten noch bestehen, und welche Anhaltspunkte für die weiterhin einzuschlagenden Wege gegeben zu sein scheinen.

II. Direkte Quantelung des Kontinuums.

Will man eine klassische Feldtheorie korrespondenzmäßig in quantenmechanische Form übersetzen, so ist das auf den elektromagnetischen Hohlraum (und die schwingende Saite) angewandte Verfahren der Quantelung der Eigenschwingungen nur dann anwendbar, wenn es sich um eine Feldtheorie mit lediglich linearen Feldgleichungen handelt. In der vollen Elektrodynamik (mit Materie) treten aber nichtlineare Feldgleichungen auf; und man muß deshalb überlegen, wie man die quantenmechanischen Vertauschungsregeln ohne Bezugnahme auf Eigenschwingungen des Feldes einführen kann.

Der allgemeine Weg hierzu (der uns seit längerem bekannt war) ist zuerst von Mie[1]) beschrieben worden; auch in der neuen Arbeit von Heisenberg und Pauli[2]) ist das Verfahren ausführlich erörtert. Beschränken wir uns hier auf eine Darlegung des anschaulichen Grundgedankens, aus dem sich die mathematischen Einzelheiten hernach von selbst ergeben.

Denken wir uns das stetige Medium der Feldtheorie approximiert durch ein Diskontinuum, etwa von atomistischer Struktur; für dieses letztere kennen wir bereits (aus der gewöhnlichen Quantenmechanik) den Übergang von der klassischen zur Quantentheorie. Machen wir dann durch fortgesetzte Verfeinerung des Diskontinuums den Grenzübergang zum Kontinuum, so bekommen wir für dieses die gewünschte Quantentheorie.

Ausgeführt am Beispiel unserer schwingenden Saite würde das etwa Folgendes bedeuten: Wir ersetzen die Saite durch eine elastische Punktreihe von n Massenpunkten, deren jeder die Masse $m = \frac{1}{n}$ besitzt (da wir die Gesamtmasse der Saite mit Formel (4) gleich 1 gesetzt hatten).

Ist u_ξ die Elongation des ξ-ten Punktes, und $p_\xi = m\dot{u}_\xi$ der zugehörige Impuls, so haben wir die Vertauschungsregeln

$$\left.\begin{aligned} [p_\xi, p_\eta] = [u_\xi, u_\eta] &= 0, \\ [p_\xi, u_\eta] &= \frac{h}{2\pi i}\delta_{\xi\eta} \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

zu fordern. Wir gebrauchen die Bezeichnungen $x = \frac{\xi}{n}$, $y = \frac{\eta}{n}$. Um nun den Grenzübergang $n \to \infty$ zum Kontinuum ausführen zu können, summieren wir $[p_\xi, u_\eta]$ über alle diejenigen

1) G. Mie, Ann. d. Phys. **1**, 347, 1929.
2) W. Heisenberg u. W. Pauli jun., Zeitschr. f. Phys. **56**, 1, 1929.

Punkte ξ, deren zugehöriges x in einem bestimmten Intervalle Δx der Saite liegt; es ergibt sich:

$$\left.\begin{aligned}\sum_{x \text{ in } \Delta x} \frac{1}{n}\,[\dot{u}_\xi, u_\eta] \\ = \frac{h}{2\pi i}\begin{cases}1, \text{ wenn } y \text{ in } \Delta x;\\ 0, \text{ wenn } y \text{ nicht in } \Delta x.\end{cases}\end{aligned}\right| \quad (13)$$

In der Grenze $n \to \infty$ ergibt aber die linke Seite der Gleichung das Integral $\int [\dot{u}(x), u(y)]\,dx$ über das Intervall Δx; und die Aussage (13) kann für diesen Grenzfall mit Hilfe der Diracschen δ-Symbolik durch

$$[\dot{u}(x),\ u(y)] = \frac{h}{2\pi i}\,\delta(x-y) \quad (14)$$

ausgedrückt werden. Ferner ergibt sich ebenso:

$$[\dot{u}(x),\ \dot{u}(y)] = [u(x),\ u(y)] = 0. \quad (14')$$

Wir behaupten nun: Die Forderungen (14), (14') sind gleichwertig den früheren Forderungen (7). Man berechnet z. B. aus (14) nach (5) den Klammerausdruck

$$\left.\begin{aligned}&[p_k, q_l] = \\ &2\Big[\int_0^1 u(x)\sin k\pi x\cdot dx,\ \int_0^1 \dot{u}(y)\sin l\pi y\cdot dy\Big] \\ &= \frac{h}{2\pi i}\,2\int_0^1 dx\sin k\pi x\sin l\pi x \\ &= \frac{h}{2\pi i}\,\delta_{kl}\end{aligned}\right| \quad (15)$$

In Übereinstimmung mit (7). Aber die Formulierung (7) ist auch dann anwendbar, wenn Eigenschwingungen des Feldkontinuums nicht existieren.

Dies Schema kann nun auf beliebige, aus einem Variationsprinzip ableitbare Feldgleichungen ausgedehnt werden. Sei etwa $L\left(q, q, \frac{\partial q}{\partial x}, \ldots\right)$ die Lagrangefunktion, aus der gemäß

$$\delta \int L\,d\Sigma = 0 \quad (16)$$

($d\Sigma$ das vierdimensionale Raumzeitdifferential) die Feldgleichungen erhalten werden. Dann spalten wir die vierdimensionale Integration in eine räumliche und eine zeitliche:

$$\int L\,d\Sigma = \int dt\cdot\int dV\cdot L = \int dt\cdot \bar{L}; \quad (17)$$

und das Variationsproblem

$$\delta \int dt\cdot \bar{L} = 0 \quad (16')$$

ist formal ganz analog den in der Punktmechanik auftretenden Variationsproblemen; es ist nur die Lagrangefunktion $\bar{L}$ eine Funktion von unendlich vielen unabhängigen Koordinaten $q(x, y, z)$, die sich durch kontinuierliche Indizes x, y, z voneinander unterscheiden, während man in der Punktmechanik sonst diskrete Indizes k an Koordinaten q_k gewohnt ist.

Daraufhin ist es möglich, in ganz allgemeiner Weise eine beliebige klassische Feldtheorie in die Quantenmechanik zu übersetzen; und diese Übertragung ist durchaus eindeutig bestimmt, bis auf den Umstand, daß man in der Energiefunktion die Reihenfolge nichtvertauschbarer Faktoren natürlich nicht aus der klassischen Theorie entnehmen kann, genau wie in der gewöhnlichen Punktmechanik. Wir werden übrigens sehen, daß solche Fragen der Faktorenreihenfolge in einigen Fällen von großer Bedeutung sind.

In zweierlei Hinsicht aber bestehen für die Brauchbarkeit der hier andeutungsweise entwickelten Theorie in der Quantenelektrodynamik wesentliche Einschränkungen. Erstens würde ihre Anwendung auf das de Broglie'sche Wellenfeld für die Elektronen (wie für die Lichtquanten) zur Bosestatistik statt zum Paulischen Aquivalentverbot führen. Man muß deshalb bei den Materiewellen ein anderes Quantelungsschema anwenden, als beim elektromagnetischen Feld; kann aber auch in diesem Fall das grundsätzliche Ziel, automatisches Heraustreten korpuskularer Elektronen aus dem gequantelten Wellenfeld, tatsächlich erreichen[1]). Zweitens sind die aufgestellten Vertauschungsregeln nur teilweise in Einklang zu bringen mit den Invarianzeigenschaften der elektrodynamischen Gleichungen, der Lorentzinvarianz einerseits und der sogenannten Eichinvarianz andererseits.

III. Relativistische Invarianz der Quantelung.

Die Notwendigkeit, die Formulierung der quantenmechanischen Vertauschungsregeln für das Feldkontinuum in Einklang zu bringen mit dem Prinzip der (speziellen) relativistischen Invarianz oder der vierdimensionalen Symmetrie der Raumzeitmannigfaltigkeit, hat lange Zeit ein Hemmnis des weiteren Fortschreitens gebildet. Die ersten Ergebnisse, die in dieser Frage erzielt wurden[2]), mögen erläutert werden am Beispiel der linearen Differentialgleichung

$$\Box u = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = 0 \quad (18)$$

mit der zugehörigen Energiedichte

$$E = \frac{1}{2}\left\{\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)^2 + \frac{1}{c^2}\left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)^2\right\}. \quad (19)$$

1) P. Jordan u. E. Wigner, Zeitschr. f. Phys. **47**, 631, 1928.

2) P. Jordan u. W. Pauli jr., Zeitschr. f. Phys. **47**, 151, 1928.

Eine Möglichkeit, die Quantelung der Eigenschwingungen dieser Differentialgleichung relativistisch invariant zu vollziehen, ergibt sich folgendermaßen. Wir setzen als Lösung an:

$$\left.\begin{aligned} u = &\iiint \frac{\alpha_{\mathfrak{k}} \cos 2\pi(\mathfrak{k}\mathfrak{r} - ckt)}{k}\, d\mathfrak{k}_x\, d\mathfrak{k}_y\, d\mathfrak{k}_z \\ &+ \iiint \frac{\beta_{\mathfrak{k}} \sin 2\pi(\mathfrak{k}\mathfrak{r} - ckt)}{k}\, d\mathfrak{k}_x\, d\mathfrak{k}_y\, d\mathfrak{k}_z . \end{aligned}\right\} \quad (20)$$

Hier werden gleichmäßig x, y, z und t als gewöhnliche Zahlen („c-Zahlen") aufgefaßt; ebenso ist der Vektor $\mathfrak{k}$ mit den von $-\infty$ bis $+\infty$ variierenden Komponenten $\mathfrak{k}_x$, $\mathfrak{k}_y$, $\mathfrak{k}_z$ und dem Absolutbetrag $k = |\mathfrak{k}|$ ein c-Zahlvektor. (Mit $\mathfrak{r}$ bezeichnen wir den Ortsvektor x, y, z.) Nichtkommutative q-Zahlgrößen (Matrizen) sind dagegen die Koeffizienten $\alpha_{\mathfrak{k}}$, $\beta_{\mathfrak{k}}$; zwischen diesen nehmen wir die Vertauschungsregeln

$$\left.\begin{aligned} &[\alpha_{\mathfrak{k}}, \alpha_{\mathfrak{k}'}] = [\beta_{\mathfrak{k}}, \beta_{\mathfrak{k}'}] = 0 ; \\ &[\alpha_{\mathfrak{k}}, \beta_{\mathfrak{k}'}] = \frac{h}{2\pi i}\, \delta(\mathfrak{k}_x - \mathfrak{k}_x')\, \delta(\mathfrak{k}_y - \mathfrak{k}_y')\, \delta(\mathfrak{k}_z - \mathfrak{k}_z') \end{aligned}\right\} \quad (21)$$

an. Offensichtlich sind diese Festsetzungen invariant gegen vierdimensionale Drehungen (Lorentztransformationen) der x, y, z, t, bei denen der „Weltnullpunkt" $x = y = z = t = 0$ festgehalten wird. Man sieht aber leicht, daß sie überdies auch gegenüber Verschiebungen dieses Weltnullpunkts invariant sind. Also haben wir für diesen Fall wirklich eine invariante Formulierung erreicht.

Man kann auch (21) wieder durch eine nicht mehr explizit von den Eigenschwingungen abhängende Formulierung ersetzen. Schreiben wir kurz P für den vierdimensionalen Weltpunkt x, y, z, ct, so errechnen wir aus (20), (21):

$$[u(P),\ u(P')] = \frac{h}{2\pi i}\, \Delta(P - P') \quad (22)$$

mit

$$\Delta(P) = 2 \iiint \frac{\sin 2\pi(\mathfrak{k}\mathfrak{r} - ckt)}{k}\, d\mathfrak{k}_x\, d\mathfrak{k}_y\, d\mathfrak{k}_z . \quad (23)$$

Dieser hier auftretende Ausdruck $\Delta(P)$ kann als eine vierdimensionale Verallgemeinerung der dreidimensionalen Diracschen Singularität

$$\delta(\mathfrak{r}) = \delta(x)\, \delta(y)\, \delta(z) \quad (24)$$

betrachtet werden. $\Delta(P)$ ist stets Null, wenn nicht P ein Nullvektor (Lichtvektor) ist ($x^2 + y^2 + z^2 - c^2 t^2 = 0$); auf dem Lichtkegel ist jedoch $\Delta(P)$ singulär unendlich. Es gilt die Integralformel

$$\left.\begin{aligned} &\int \Delta(P) f(P)\, d\Sigma \\ &= \iiint \frac{f(P)}{r}\, dx\, dy\, dz , \end{aligned}\right\} \quad (25)$$

wo das erste Integral über ein beliebiges vierdimensionales Weltgebiet, das zweite dagegen über das in diesem Gebiet enthaltene Stück des Lichtkegels zu erstrecken ist.

Aber obwohl in dieser Gleichung (22) keine explizite Bezugnahme auf die Eigenschwingungen der Wellengleichung $\Box u = 0$ mehr vorkommt, so kann (22) doch noch nicht bei allgemeineren, insbesondere auch nichtlinearen Feldgleichungen angewandt werden. Die Möglichkeit, eine solche „vierdimensionale Vertauschungsregel" zu formulieren, in welcher die Multiplikationsbeziehungen zwischen zwei Werten $u(P)$, $u(P')$ an zwei beliebigen Weltpunkten P, P' festgelegt werden, ist nämlich wesentlich begründet in dem Umstand, daß wir die Gleichung $\Box u = 0$ explizit integrieren können. Der Zusammenhang von (22) mit der speziellen Gestalt der Feldgleichung $\Box u = 0$ erhellt daraus, daß $\Delta(P)$ gemäß (23) eine (singuläre) Lösung gerade dieser Feldgleichung ist:

$$\Box \Delta(P) = 0 . \quad (26)$$

Wäre das nicht der Fall, so würde (22) in der Tat mit der Feldgleichung in Widerspruch stehen. Aus (22) folgt ja

$$[\Box u(P), u(P')] = \frac{h}{2\pi i}\, \Box \Delta(P - P') , \quad (27)$$

und da die linke Seite mit $\Box u = 0$ verschwindet, muß auch die rechte notwendig Null sein.

Im Gegensatz zu den in (II.) behandelten „dreidimensionalen" Vertauschungsregeln, deren Gestalt ganz unabhängig von den Differentialgleichungen (Feldgleichungen) war, hängen also die vierdimensionalen Vertauschungsgesetze durchaus von der Form dieser Feldgleichungen ab; und ihre explizite Aufstellung muß unmöglich werden, sobald (wie bei nichtlinearen Feldgleichungen der Fall) diese Differentialgleichungen nicht mehr explizit integrierbar sind.

Die Arbeit von Heisenberg und Pauli (a.a.O.) hat nun die Einsicht gebracht — und das scheint mir der wichtigste Punkt der ganzen Arbeit zu sein —, daß man mit den dreidimensionalen Vertauschungsregeln wirklich auskommen, also ihre relativistische Invarianz trotz scheinbar völliger raumzeitlicher Unsymmetrie behaupten und beweisen kann.

Bleiben wir zunächst bei unserem bisherigen Beispiel (18), (19), so erhalten wir als dreidimensionale Vertauschungsregeln nach der Methode von (II.):

$$\left.\begin{aligned} &[u(\mathfrak{r}), u(\mathfrak{r}')] = [\dot{u}(\mathfrak{r}), \dot{u}(\mathfrak{r}')] = 0 ; \\ &[\dot{u}(\mathfrak{r}), u(\mathfrak{r}')] = \frac{hc}{2\pi i}\, \delta(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}') . \end{aligned}\right\} \quad (28)$$

Es zeigt sich nun: Diese Forderungen (28) in Verbindung mit (18) sind äquivalent mit (22) und (18).

Es folgt nämlich z. B. aus (22) auch:

$$[\dot{u}(P), u(P')] = \frac{hc}{2\pi i}\frac{\partial}{c\,\partial t}\Delta(P-P'); \qquad (29)$$

wählen wir nun für P, P' zwei Weltpunkte, die zu derselben Zeit $t=0$ und nur verschiedenen Orten $\mathfrak{r}$, $\mathfrak{r}'$ gehören, so ergibt sich in der Tat:

$$\left.\begin{aligned}&[\dot{u}(\mathfrak{r}), u(\mathfrak{r}')]\\ &= \frac{hc}{i}\iiint \cos 2\pi\mathfrak{k}(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}')\cdot d\mathfrak{k}_x\, d\mathfrak{k}_y\, d\mathfrak{k}_z\\ &= \frac{hc}{2\pi i}\delta(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}').\end{aligned}\right| \qquad (30)$$

Daß sich aber umgekehrt die vierdimensionalen Vertauschungsregeln als Folgerungen der dreidimensionalen ergeben, wird dadurch verständlich, daß man aus den Werten $u(\mathfrak{r})$ und $\dot{u}(\mathfrak{r})$ zu einer festen Zeit $t=0$ an allen Orten $\mathfrak{r}$ jeden Wert $u(P)$ auf Grund der Feldgleichung $\Box u = 0$ eindeutig als (lineare Funktion) errechnen kann; die Vertauschungseigenschaften beliebiger $u(P)$, $u(P')$ sind also bereits eindeutig festgelegt, sobald man die für $u(\mathfrak{r})$, $\dot{u}(\mathfrak{r}')$ zu einer Zeit $t=0$ festgelegt hat.

Heisenberg und Pauli konnten nun zeigen, daß die in (II.) besprochenen Vertauschungsregeln für eine sehr allgemeine Klasse von relativistisch-invarianten Feldgleichungen ebenfalls invariant sind, ähnlich, wie in dem soeben besprochenen Beispiel. Also: Sie gelten für jeden beliebigen dreidimensionalen Raumschnitt der vierdimensionalen Welt, sobald sie nur für einen einzigen speziellen solchen Raumschnitt gelten, also für ein spezielles Lorentzsches Koordinatensystem und einen speziellen Wert $t=0$ der Zeit in diesem System. Enthalten ist in ihnen offenbar folgende wichtige Aussage: Eine beliebige Feldfunktion in einem Weltpunkt P und eine beliebige Feldfunktion in einem Punkte P' sind stets vertauschbar, wenn der Weltvektor $P \rightarrow P'$ ein raumartiger Vektor ist. Dagegen sind sie i. A. nicht vertauschbar, wenn $P \rightarrow P'$ ein Nullvektor oder ein zeitartiger Vektor ist.

Bei unserem Beispiel $\Box u = 0$ besteht allerdings auch für zeitartige $P \rightarrow P'$ stets Vertauschbarkeit; aber das ist eine spezielle Eigentümlichkeit, darin begründet, daß in diesem Fall das „Huyghenssche Prinzip" gilt: Alle Wirkungen breiten sich mit Lichtgeschwindigkeit aus. Bei allgemeineren invarianten Feldgleichungen heißt es statt dessen: Alle Wirkungen breiten sich mit Lichtgeschwindigkeit oder Unterlichtgeschwindigkeit aus. Da nun zwei verschiedene Feldfunktionen im gleichen Weltpunkt (z. B. $u(P)$, $\dot{u}(P)$) i. A. nicht vertauschbar sind, ist es verständlich, daß auch zwischen zwei Weltpunkten, deren einer Wirkungen vom anderen empfängt ($P \rightarrow P'$ zeitartig), i. A. Nichtvertauschbarkeit besteht. Die Multiplikationsregeln für Feldgrößen in zwei solchen zeitartig getrennten Punkten P, P' sind i. A. explizit nicht angebbar, aber doch durch die dreidimensionalen Vertauschungsregeln in Verbindung mit den Feldgleichungen eindeutig bestimmt.

Wie man nach Heisenberg und Pauli die Invarianz der dreidimensionalen Vertauschungsregeln unmittelbar nachweisen kann, das sei endlich am früheren Beispiel

$$\frac{\partial^2 u}{c\,\partial x^2} = \frac{\partial^2 u}{c\,\partial t^2} \qquad (31)$$

mit (14), (14′) dargelegt. Fordern wir (14), (14′) zunächst für $t=0$ in einem bestimmten Koordinatensystem, so gelten dieselben Regeln sofort auch für $t=\varepsilon$, wo ε klein ist (ε^2 zu streichen). Denn es wird z. B.

$$\left.\begin{aligned}&[\dot{u}(x,\varepsilon), u(y;\varepsilon)] = [\dot{u}(x,0), u(y,0)]\\ &+\varepsilon[\ddot{u}(x,0), u(y,0)] + \varepsilon[\dot{u}(x,0), \dot{u}(y,0)]\\ &= \frac{h}{2\pi i}\delta(x-y) + \varepsilon\left[\frac{\partial^2 u(x,0)}{c\,\partial x^2}, u[y,0)\right]\\ &= \frac{h}{2\pi i}\delta(x-y).\end{aligned}\right| \qquad (32)$$

Daraus folgt weiter, daß (14), (14′) auch bei beliebigen endlichen Werten $t=$ const. gültig bleibt.

Betrachten wir nun eine infinitesimale „Lorentztransformation", d. h. in unserem Falle:

$$\left.\begin{aligned}x' &= x + \varepsilon t,\\ t' &= t + \varepsilon x;\end{aligned}\right| \qquad (33)$$

wir schreiben kurz $u'(x')$ für u im Weltpunkt x'; $t'=0$ oder $x = x' + \varepsilon^2 \ldots$; $t = -\varepsilon x$. Nun wird z. B.

$$\left.\begin{aligned}&[\dot{u}'(x'), u'(y')] = [\dot{u}(x'), u(y')]\\ &+\varepsilon[\ddot{u}(x'), u(y')] + \varepsilon[\dot{u}(x'), \dot{u}(y')]\\ &= \frac{h}{2\pi i}\delta(x'-y').\end{aligned}\right| \qquad (34)$$

Mit dem in (34) geführten Nachweis der Invarianz von (14) gegen infinitesimale Lorentztransformationen ist ohne weiteres auch die Invarianz gegen endliche Lorentztransformationen erwiesen.

Man beachte, daß bei den Ausrechnungen (32) und (34) alle drei Vertauschungsregeln (14), (14′) — nicht etwa nur (14) — und auch die Feldgleichung (31) ausdrücklich benutzt wurden. Daß auch (14′) für jeden beliebigen Schnitt $t'=$ const. gilt, zeigt man ebenso.

IV. Mehrkörperproblem und Feldquantelung.

Schon in (I.) ist angedeutet worden, welcher Weg für eine quantenmechanische Erfassung des Problems der Elektronenexistenz vorgeschrieben scheint: Man muß versuchen, durch eine Quantelung des im dreidimensionalen Raume (oder in der vierdimensionalen Welt) ausgebreiteten de Broglieschen Wellenfeldes $\psi(\mathfrak{r})$ eine Theorie zu erhalten, die gleichzeitig von der Existenz korpuskularer Materieteilchen in diesem Wellenfeld und von ihren dynamischen Eigenschaften Rechenschaft gibt. Auf diesen Weg wurde hingewiesen durch den Umstand, daß die Einstein-Bosesche Statistik eines materiellen idealen Gases (ebenso wie des Lichtquantengases) unmittelbar verständlich wird aus der Vorstellung, daß die Eigenschwingungen des zu den betreffenden materiellen Teilchen zugeordneten de Broglieschen Feldes gequantelte harmonische Oszillatoren seien[1]). Durchgeführt ist die Theorie gegenwärtig gerade so weit, daß die nichtrelativistische Theorie, die mit zeitlos vermittelten Fernkräften zwischen den Elektronen rechnet, abgeschlossen und erledigt ist. Die Schwierigkeiten beginnen erst bei dem Problem, die Wechselwirkungen der Elektronen als durch das elektromagnetische Feld vermittelte, retardierte Wirkungen zu beschreiben — eine Aufgabe, die uns jedoch erst im letzten Abschnitt (V.) beschäftigen soll.

Für das nichtrelativistische n-Körperproblem existiert bereits eine in sich geschlossene und empirisch in dem zu erwartenden Umfange zweifellos richtige Theorie, die mit Schrödingerschen Eigenfunktionen im $3n$-dimensionalen Koordinatenraum rechnet. Die neue Theorie, die wir jetzt im Auge haben, muß also dieser älteren Formulierung mathematisch äquivalent sein, und die Begriffsbildungen dieser Koordinatenraumtheorie in sich aufnehmen können. Rein äußerlich ist allerdings diese Äquivalenz durchaus nicht sogleich ersichtbar; und der Übergang von der Koordinatenraumtheorie zur Matrixwellentheorie (und umgekehrt) beruht auf einer einigermaßen umfangreichen mathematischen Theorie, die in mehreren Etappen entwickelt worden ist.

1. Die erste Frage war: Denken wir uns ein ideales Gas mit Bose-Einstein-Statistik durch ein gequanteltes de Broglie-Feld dargestellt; was bedeuten dann für diese Theorie die in der Koordinatenraumtheorie gebrauchten symmetrischen Eigenfunktionen? Diese Frage wurde von Dirac gelöst in seiner bekannten Arbeit über die Absorption und Emission des Lichtes durch Atome[1]).

2. Zweitens war zu fragen, ob und wie man die Theorie des idealen Gases nicht wechselwirkender Teilchen zu einer Theorie des Gases mit Wechselwirkungen der Teilchen (in Gestalt zeitlos wirkender Fernkräfte) erweitern könnte. Mit der Erledigung dieser Frage[2]) hatte die Theorie des Bose-Einsteinschen Gases (also z. B. eines Gases von α-Teilchen) einen gewissen Abschluß erreicht.

3. Aber nun ist ja das Elektronengas, auf dessen Beschreibung durch ein gequanteltes de Broglie-Feld wir zusteuern wollten, nicht der Bosestatistik, sondern dem Paulischen Äquivalenzverbot unterworfen; und die Durchführbarkeit unseres Programms hängt jetzt davon ab, ob sich für diesen Fall eine analoge Theorie durchführen läßt, wie im Boseschen Falle. Tatsächlich gelingt das[3]), zwar mathematisch nicht ganz so einfach wie beim Bose-Einsteinschen Gase, aber schließlich doch in überzeugender Durchsichtigkeit.

Betrachten wir zunächst ein ideales Gas, das etwa in einen Kasten eingeschlossen sei, in welchem übrigens noch ein beliebiges statisches Kraftfeld ausgebreitet sein kann. Ist zunächst nur ein einziges Gasatom im Kasten, so seien $\varphi_m(\mathfrak{r})$ mit $m = 1, 2, 3, \ldots$ die zugehörigen Schrödingerschen Eigenfunktionen.

Dann ist die de Broglie'sche Feldamplitude gegeben durch eine Matrix

$$\psi(\mathfrak{r}) = \sum_m c_m \varphi_m(\mathfrak{r}), \tag{35}$$

wo die c_m Matrizen sind, die mit ihren adjungierten c_m^+ verknüpft sind durch folgende Multiplikationsgesetze:

A) Im Fermischen Falle:

$$\{c_m, c_n\} = \{c_m^+, c_n^+\} = 0, \quad \{c_n, c_m^+\} = \delta_{mn}; \tag{36}$$

wir haben hier das Zeichen $\{\xi, \eta\}$ für $\xi\eta + \eta\xi$ benutzt.

B) Im Boseschen Falle:

$$[c_m, c_n] = [c_m^+, c_n^+] = 0, \quad [c_n, c_m^+] = \delta_{mn}. \tag{37}$$

1) M. Born, W. Heisenberg u. P. Jordan, Zeitschr. f. Phys. **35**, 557, 1925. E. Schrödinger, Physik. Zeitschr. **26**, 1925.

1) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A). **114**, 243, 1927.

Die Diracschen Ergebnisse sind hernach weiter ausgedehnt worden: P. Jordan, Zeitschr. f. Phys. **45**, 766, 1927. V. Fock, Zeitschr. f. Phys. **49**, 339, 1928.

2) P. Jordan u. O. Klein, Zeitschr. f. Phys. **45**, 751, 1927.
Vgl. ferner P. Jordan, Zeitschr. f. Phys. **45**, 766, 1927.

3) P. Jordan, Zeitschr. f. Phys. **44**, 473, 1927. P. Jordan u. E. Wigner, Zeitschr. f. Phys. **47**, 631, 1928.

Man kann (36) bzw. (37) auch wiederum durch eine Aussage über $\psi(\mathfrak{x})$ ersetzen, die von den Eigenfunktionen φ_n keinen Gebrauch macht; sie wird die sinngemäße Formulierung sein für den Fall des nichtidealen Gases, bei welchem diese Eigenschwingungen φ_n keine einfache physikalische Bedeutung mehr besitzen. Es wird nämlich im Falle A:

$$\left.\begin{aligned} \{\psi(\mathfrak{x}), \psi(\mathfrak{x}')\}_+ &= \{\psi^\dagger(\mathfrak{x}), \psi^\dagger(\mathfrak{x}')\}_+ = 0, \\ \{\psi(\mathfrak{x}), \psi^\dagger(\mathfrak{x}')\}_+ &= \delta(\mathfrak{x}-\mathfrak{x}'); \end{aligned}\right| \quad (38)$$

und entsprechend im Falle B:

$$\left.\begin{aligned} [\psi(\mathfrak{x}), \psi(\mathfrak{x}')] &= [\psi^\dagger(\mathfrak{x}), \psi^\dagger(\mathfrak{x}')] = 0, \\ [\psi(\mathfrak{x}), \psi^\dagger(\mathfrak{x}')] &= \delta(\mathfrak{x}-\mathfrak{x}'). \end{aligned}\right| \quad (38')$$

Die Matrix

$$c_n^\dagger c_n = N_n \quad (39)$$

bedeutet die Anzahl von Teilchen, die gerade im n-ten stationären Zustand eines Einzelteilchens sich befinden. Analog ist

$$\psi^\dagger(\mathfrak{x})\,\psi(\mathfrak{x}) = N(\mathfrak{x}) \quad (40)$$

die Matrix der Teilchendichte am Orte $\mathfrak{x}$. Selbstverständlich sind alle diese Aussagen im Sinne der bekannten Matrixmechanik und statistischen Transformationstheorie zu verstehen; ich brauche nicht darin zu erinnern, in welcher Weise Vertauschbarkeit oder Nichtvertauschbarkeit hermitischer Matrizen mit der gleichzeitigen Beobachtbarkeit zusammenhängt, oder die zahlenmäßige Festlegung einer Größe („Messung") mit ihrer Darstellung als Diagonalmatrix korrespondiert. Alles dies entspricht genau dem üblichen Schema.

Wie nun die getroffene Festlegung der Multiplikationseigenschaften der de Broglie-Amplitude $\psi(\mathfrak{x})$ diskrete Korpuskeln und die gewünschte Art über Statistik zustande bringt, sieht man, indem man die Eigenwerte der Matrizen N_n untersucht. Schreiben wir statt c_n in den Fällen A, B jetzt a_n bzw. b_n, so folgern wir aus (36), (37): Jeder „irreduzible Bestandteil" des zu einem beliebigen, aber bestimmten m gehörigen Matrizensystems c_m, $c_m^\dagger$ genügt den Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} &\text{A)} \quad a^2 = 0, \\ &\qquad a\,a^\dagger + a^\dagger a = 1; \\ &\text{B)} \quad b\,b^\dagger - b^\dagger b = 1. \end{aligned}\right| \quad (41)$$

Daraus ist zu folgern, daß bis auf eine unitäre Transformation

$$\left.\begin{aligned} a &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \\ b &= \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \cdots \\ 0 & 0 & 2 & 0 \cdots \\ 0 & 0 & 0 & 3 \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix} \end{aligned}\right| \quad (42)$$

sein muß. Für b ist das einfach aus der bekannten elementaren Theorie des harmonischen Oszillators zu entnehmen[1]); für a findet man mit $\alpha = a + a_m^\dagger$, $\beta = i(a - a_m^\dagger)$ die Beziehungen

$$\left.\begin{aligned} \alpha^2 &= \beta^2 = 1 \\ \alpha\beta &= -\beta\alpha, \end{aligned}\right| \quad (43)$$

aus denen folgt, daß die 8 Matrizen ± 1, $\pm i\alpha$, $\pm i\beta$, $\pm\alpha\beta$ eine (irreduzible) Darstellung der Quaternionengruppe bilden, was nur gemäß (42) möglich ist[2]).

Aus (42) entnimmt man aber durch Berechnung von $a^\dagger a$ und $b^\dagger b$, daß die Eigenwerte von N_n ganzzahlig sind (damit hat man die unteilbaren Korpuskeln), und daß im Falle A nur die Werte 0 und 1, im Falle B alle Werte 0, 1, 2, 3, ... auftreten. (Damit hat man das Pauliverbot bzw. die Bosestatistik.).

Der Aufbau der a_n und b_n aus den a, b geschieht in etwas verschiedener Weise. Ein stationärer Zustand unseres ganzen idealen Gases ist zu kennzeichnen durch die Eigenwerte N_n'' sämtlicher N_n, so daß wir jedes Matrixelement von a_n bzw. b_n in der Form

$$\left.\begin{aligned} &a_n(N_1', N_2', N_3', \ldots;\ N_1'', N_2'', N_3'', \ldots); \\ &b_n(N_1', N_2', N_3', \ldots;\ N_1'', N_2'', N_3'', \ldots) \end{aligned}\right| \quad (44)$$

schreiben können. Mit dem Zeichen

$$\delta(N', N'') = \begin{cases} 1 \text{ für } N' = N'', \\ 0 \text{ für } N' \neq N'' \end{cases}$$

schreiben wir dann:

$$\left.\begin{aligned} &b_n(N_1', \ldots; N_1'' \ldots) = \\ &\delta(N_1', N_1'') \cdots \\ &\delta(N_{n-1}', N_{n-1}'')\,b(N_n', N_n'')\,\delta(N_{n+1}', N_{n+1}'') \cdots \end{aligned}\right| \quad (45)$$

wobei $b(N_n', N_n'')$ das zum Quantenzahlenpaare N_n', N_n'' gehörige Matrixelement von b ist. Damit haben wir die b_n. Führen wir dieselbe Konstruktion (45) mit a statt b aus, so bekommen wir zunächst eine Reihe von Matrizen, die wir $\bar{a}_n$ nennen wollen; und aus ihnen ergeben sich die a_n gemäß

$$\left.\begin{aligned} a_n &= \bar{a}_n \cdot \prod_{\nu=1}^{n-1} v_\nu, \\ v_\nu &= 1 - 2\bar{N}_\nu; \quad \bar{N}_\nu = \bar{a}_\nu^\dagger \bar{a}_\nu. \end{aligned}\right| \quad (46)$$

Man kann leicht nachrechnen, daß jetzt alle Vertauschungsregeln (für A wie für B) wirklich

1) Vgl. etwa die ausführliche Darstellung in einem demnächst erscheinenden Buch von M. Born und dem Verfasser.

2) Diese den Mathematikern wohlbekannte Tatsache kann man z. B. folgendermaßen elementar begründen: Die drei Matrizen $\frac{\hbar}{4\pi}\alpha$, $\frac{\hbar}{4\pi}\beta$, $\frac{\hbar i}{4\pi}\alpha\beta$ befriedigen Vertauschungsregeln, wie drei Drehimpulsmatrizen M_x, M_y, M_z; da man für diese letzteren alle irreduziblen Bestandteile kennt (vgl. z. B. wieder das genannte Buch von Born und den Verfasser), so braucht man lediglich denjenigen dieser irreduziblen Bestandteile auszusuchen, für den $\alpha^2 = 1$ wird.

erfüllt sind, und zwar durch irreduzible Matrizensysteme[1]).

Dies gilt nun, wie gesagt, zunächst für ein ideales Gas; aber durch die Umrechnung (35) gewinnen wir eine den geforderten Multiplikationsgesetzen (38) bzw. (38′) genügende Matrix-Ortsfunktion $\psi(\mathfrak{r}) = \psi^0(\mathfrak{r})$, so daß auch für den Fall eines beliebigen nichtidealen Gases die geforderte Konstruktion ausführbar ist. Durch geeignete unitäre Transformation hat man hernach aus $\psi^0(\mathfrak{r})$ ein auch den geforderten Bewegungsgleichungen genügendes Matrixfeld $\psi(\mathfrak{r})$ zu berechnen; dies verläuft ganz nach dem bekannten Schema der Quantenmechanik.

Es sei noch hervorgehoben, daß aus der letzten Gleichung (36) bzw. (37) auch

$$\left.\begin{aligned} a_m\, a_m^\dagger &= 1 - a_m^\dagger\, a_m = 1 - N_m \\ b_m\, b_m^\dagger &= 1 + b_m^\dagger\, b_m = 1 + N_m \end{aligned}\right| \qquad (47)$$

entnommen werden kann. Hierdurch vermag die vorgetragene Theorie Aufklärung zu geben über die charakteristischen Wahrscheinlichkeitsgesetze stoßartiger Wechselwirkungen (Stoßzahlansatz) in einem Fermischen bzw. Bose-Einsteinschen Gase[2]). Es seien n_ν und $n_{\nu'}$ die mittleren Anzahlen von Korpuskeln pro Eigenschwingung in zwei engen Gebieten ν und ν' benachbarter Eigenschwingungen. Die Wahrscheinlichkeit eines Elementarprozesses, bei welchem (unter anderen) ein Teilchen aus ν mitwirkt und hernach ein Teilchen nach ν' gerät, muß dann aus thermodynamisch-statistischen Gründen proportional sein mit

$$n_\nu(1 - n_{\nu'}) \text{ bzw. } n_\nu(1 + n_{\nu'}) \qquad (48)$$

im Falle A bzw. B. Diese notwendige Eigenschaft des gequantelten Gases ergibt sich nun in der Tat unmittelbar als Folgerung unserer Theorie: Offenbar verhalten sich gemäß (47) die Faktoren, die nach (48) zu den Teilchen vor oder nach dem Prozeß gehören, wie die beiden Produkte $a_m^\dagger\, a_m$ und $a_m\, a_m^\dagger$ bzw. $b_m^\dagger\, b_m$ und $b_m\, b_m^\dagger$.

Endlich müssen wir noch der Wechselwirkung verschiedener Teilchen in unserer Theorie einige Worte widmen. Es handelt sich ja jetzt lediglich darum, die bekannte Theorie der Schrödingerschen Eigenfunktionen in mehrdimensionalen Räumen umzusetzen in eine mathematisch äquivalente, aber mit dem anschaulichen dreidimensionalen Raum und dem gequantelten Wellenfelde $\psi(\mathfrak{r})$ arbeitende Theorie; indem wir also Wechselwirkungen der Elektronen berücksichtigen, müssen wir auf dem Standpunkte der Fernkräfte (Coulombsches Gesetz) stehen bleiben, obwohl dies natürlich nur ein vorläufiger Standpunkt ist, der später durch eine exakte Berücksichtigung der endlichen Ausbreitungsgeschwindigkeit der Wechselwirkungen (Retardierung) ersetzt werden soll.

Der Coulombkraft entspricht nun eine Wechselwirkungsenergie (als Matrix natürlich) proportional mit

$$H_W = \iint d\,V\, d\,V' \cdot \frac{\psi^\dagger(\mathfrak{r})\, \psi^\dagger(\mathfrak{r}')\, \psi(\mathfrak{r}')\, \psi(\mathfrak{r})}{\mathfrak{r} - \mathfrak{r}'} \cdot \qquad (49)$$

Korrespondenzmäßig möchte man zunächst den Ausdruck

$$H_W' = \iint d\,V\, d\,V' \cdot \frac{N(\mathfrak{r})\, N(\mathfrak{r}')}{\mathfrak{r} - \mathfrak{r}'} \qquad (49')$$

als Coulombsche Wechselwirkungsenergie der räumlichen Ladungsdichte $N(\mathfrak{r})$ mit sich selbst erwarten, was wegen $N(\mathfrak{r}) = \psi^\dagger(\mathfrak{r})\, \psi(\mathfrak{r})$ zwar beinahe, aber nicht ganz mit (49) übereinstimmt. Diese Abweichung hat aber einen bemerkenswerten physikalischen Sinn. Klassisch ist die Wechselenergie eines Systems von n gleichen, geladenen Punkten proportional

$$W = \frac{1}{2} \sum_{\substack{k,l=1 \\ k \neq l}}^{n} \frac{1}{\mathfrak{r}_k - \mathfrak{r}_l}, \qquad (50)$$

und in dieser Doppelsumme muß ausdrücklich $k \neq l$ sein, da sonst unendliche Wechselwirkungen $\frac{1}{0}$ jeder Ladung mit sich selbst hinzugezählt würden. Stellt man die Energie als Integral des Quadrates $\mathfrak{E}^2$ der elektrischen Feldstärke dar, so hat man für W den Ausdruck

$$W = \frac{1}{2} \int d\,V \cdot \sum_{\substack{k,l=1 \\ k \neq l}}^{n} \mathfrak{E}_k \mathfrak{E}_l, \qquad (51)$$

wenn $\mathfrak{E}_k$ das vom k-ten Punkte erzeugte Feld

$$\mathfrak{E}_k(\mathfrak{r}) = \frac{\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_k}{\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_k{}^3} \qquad (52)$$

bedeutet. Der Integrand von W ist also nicht $\mathfrak{E}^2$, sondern $\mathfrak{E}^2$ minus alle $\mathfrak{E}\,\frac{1}{\mathfrak{r}}$: Die Wechselwirkung jedes „Eigenfeldes" $\mathfrak{E}_k$ mit sich selbst muß fortgestrichen werden. Nun kann man zeigen[1]): Der falsche Ausdruck (49′) würde einer Doppelsumme (50) oder (51) einschließlich aller Summanden $k = l$ entsprechen; der richtige Ausdruck (49) entspricht der richtigen Doppelsumme $k \neq l$.

1) Ein mathematisch eleganterer, aber höhere Hilfsmittel voraussetzender Beweis der Irreduzibilität im Falle A findet sich in der genannten Arbeit von Jordan u. Wigner.

2) P. Jordan Zeitschr. f. Phys. **33**, 649, 1924; **41**, 711, 1926. H. A. Kramers u. L. S. Ornstein, Zeitschr. f. Phys. **42**, 481, 1926.

1) P. Jordan u. O. Klein, a. a. O.

Mit einer erstaunlichen Einfachheit und Eleganz drückt also unser matrizentheoretischer Formalismus die Fortstreichung der Glieder $k = l$ durch die Reihenfolge der Faktoren in (49) aus. Dieser Umstand darf uns wohl die Hoffnung geben, daß die Quantenmechanik auch jenen, auf die Konstitution des Elektrons und auf seine Rückwirkung auf sich selbst (warum zerplatzen die Elektronen nicht infolge ihrer elektrostatischen Selbstenergie?) bezüglichen Fragen gewachsen sein wird, denen die klassische Theorie so machtlos gegenüber stand. Freilich ist das zur Zeit nur eine Hoffnung. Die heute vorliegende Theorie der Quantenelektrodynamik, aufs engste an das klassische Vorbild der Maxwellschen Theorie angelehnt — wir werden jetzt gleich von ihr zu sprechen haben — hat noch nicht die Möglichkeit einer vollen Erledigung dieses tiefen Problems der theoretischen Physik geboten.

V. Ergebnisse und Probleme der Quantenelektrodynamik.

Wir wollen nun endlich sehen, wieweit es möglich gewesen ist, mit den Hilfsmitteln an Ansätzen und Methoden, die im Vorangehenden übersichtsweise besprochen wurden, dem Problem einer quantentheoretischen Elektrodynamik, einer Quantentheorie der Elektronen und ihrer Wechselwirkungen mit dem elektromagnetischen Felde näher zu kommen.

Der historischen Reihenfolge nach hätte ich zunächst auf die Untersuchungen Diracs über die Strahlungsreaktionen der Atome einzugehen; es wird jedoch übersichtlicher sein, vorweg der Elektrodynamik des ladungsfreien Vakuumfeldes einige Worte zu widmen[1]). Vierdimensionale Vertauschungsregeln für die Feldstärken F_{kl} können erhalten werden nach der Methode der relativistischen Quantelung der Eigenschwingungen; und zwar wird

$$\left.\begin{aligned}&[F_{kl}(P), F_{jm}(P')]\\ &= \frac{-hc}{8\pi^2 i}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_k \partial x_j}\delta_{lm} + \frac{\partial^2}{\partial x_l \partial x_m}\delta_{kj}\right.\\ &\left. - \frac{\partial^2}{\partial x_k \partial x_m}\delta_{lj} - \frac{\partial^2}{\partial x_l \partial x_j}\delta_{km}\right) \Delta(P-P').\end{aligned}\right| \quad (53)$$

Man kann sie wiederum durch dreidimensionale Vertauschungsregeln zwischen $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{H}$ und den Zeitableitungen $\dot{\mathfrak{E}}$, $\dot{\mathfrak{H}}$ ersetzen; doch ist zu betonen, daß dies nicht diejenigen Vertauschungsregeln sind, welche man nach der Methode von (II.) aus dem zu den Maxwellschen Vakuumgleichungen gehörigen Variationsproblem (mit der Lagrangefunktion $L = F_{kl} F^{kl}$). In diesem Variationsproblem sind ja nicht die F_{kl}, sondern die Potentiale Φ_k als unabhängig variierte Größen aufzufassen, wobei

$$F_{kl} = \frac{\partial \Phi_k}{\partial x_l} - \frac{\partial \Phi_l}{\partial x_k} \quad (54)$$

einzusetzen ist; und die Methode von (II.) müßte also (dreidimensionale) Vertauschungsregeln für die Φ_k und die zugehörigen „Impulsgrößen" liefern. Aber nun besitzt die Lagrangefunktion $F_{kl} F^{kl}$ einen singulär ausgearteten Charakter derart, daß der zu Φ_4 gehörende „Impuls", der mit Φ_4 unvertauschbar sein sollte, identisch Null wird. Also: die Methode (II.) ist hier nicht durchführbar. Auch die Methode der invariant gequantelten Eigenschwingungen liefert keine Vertauschungsregeln für die Φ_k, und zwar aus folgendem Grunde: Die Energie der Strahlung hängt ja nur von den F_{kl} ab; und nun kann man in bekannter Weise die Φ_k ersetzen durch neue Φ'_k gemäß

$$\Phi'_k = \Phi_k + \frac{\partial V}{\partial x_k}, \quad (55)$$

wo V eine beliebige Weltfunktion ist, ohne daß die F_{kl} sich ändern. Die (auf Grund der Quantelungsregeln im wesentlichen eindeutig festgelegten) Matrizen F_{kl} bestimmen also die Φ_k nicht in eindeutiger Weise, und auch die Multiplikationsgesetze der Φ_k bleiben infolgedessen in gewissem Umfang willkürlich. Dies ist ein neuer, in unseren früheren Überlegungen nicht vorgesehener Umstand, der jedoch in der Vakuumelektrodynamik, wo man mit den F_{kl} auskommen kann, noch nicht sehr schwerwiegend ist.

Die ersten, wichtigen Ergebnisse bezüglich der Quantenmechanik der Wechselwirkung von Atomen bzw. schwingenden Elektronen und Licht sind, wie man weiß, Dirac zu verdanken[1]). Dirac behandelte quantenmechanisch die Wechselwirkung eines Atoms mit den Eigenschwingungen des umgebenden Strahlungsfeldes; hinter dem hier verfolgten Programm blieb diese entscheidend wichtige Untersuchung jedoch noch in folgenden Punkten zurück: 1. Die Quantenbedingungen (Vertauschungsregeln) für das Feld wurden nur für die Eigenschwingungen formuliert, während ihre direkte Formulierung als Feldgesetze nicht untersucht wurde. Wir sahen jedoch schon soeben, wie das geschehen kann. 2. Das Atom wurde als gegebenes, nicht weiter zu

1) Das Folgende nach P. Jordan u. W. Pauli jr., Zeitschr. f. Phys. **47**, 151, 1928.

1) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **114**, 243, 710, 1927. Zeitschr. f. Phys. **44**, 585, 1927. Vgl. ferner J. R. Oppenheimer, Zeitschr. f. Phys. **43**, 27, 1926. L. Landau, Zeitschr. f. Phys. **45**, 430, 1927, F. Bloch, Physik. Zeitschr. **29**, 58, 1928.

analysierendes Gebilde angenommen, während es in unserem Programm gerade die Absicht war, die für den Zusammenhalt und die inneren Bewegungen des Atoms maßgebenden Wechselwirkungskräfte der Atome (in erster Näherung das Coulombsche Gesetz) genau so, wie die von Dirac allein betrachteten Strahlungswechselwirkungen, als eine Folge des eigentümlichen Zusammenwirkens von Feld und Elektronen zu verstehen. 3. Waren von Dirac die von der Theorie der retardierten Wechselwirkungen der Elektronen nicht loszutrennenden Fragen der relativistischen Invarianz noch nicht angegriffen worden.

Heisenberg und Pauli haben nun, alle die im Bisherigen besprochenen Hilfsmittel und Vorarbeiten verwertend, untersucht, wieweit man mit diesen tiefergehenden Fragen fertig werden kann. Es liegt im Wesen der ganzen besprochenen theoretischen Entwicklung, daß die Konstruktion einer Quantenelektrodynamik auf Grund der hier erläuterten Ideen nur in der Weise zu vollziehen ist, daß eine geeignete klassische Feldtheorie in die Quantenmechanik korrespondenzmäßig übersetzt wird — genau so, wie man etwa in der Atomtheorie die klassische Mechanik eines Systems von Massenpunkten mit Coulombscher Wechselwirkung in quantentheoretische Form überträgt. Es sind also zwei Schritte zu tun: Erstens ist eine geeignete klassische Feldtheorie der Elektrizität und Materie ausfindig zu machen, von der jedenfalls feststeht, daß sie im Spezialfall des materiefreien Vakuums einfach mit der Maxwellschen Theorie des elektromagnetischen Vakuums übereinstimmen muß. Zweitens ist diese klassische „Modelltheorie" (so sei sie kurz genannt) quantenmechanisch, mit Matrizengrößen als Feldfunktionen, zu analogisieren — unter Anwendung der Methoden, die in (I.) bis (IV.) besprochen wurden.

Dabei muß nun folgender Punkt als ganz entscheidend beachtet werden. Es war schon in (I.) betont worden, daß das Problem, die Existenz der Elementarkorpuskeln — Lichtquanten, Elektronen, Protonen — theoretisch zu begreifen, seine Lösung gerade beim zweiten Schritt, bei der Quantelung, finden soll. Wir wissen seit (I.), daß das bei den der Boseschen Statistik gehorchenden Lichtquanten möglich ist; und seit (IV.) wissen wir, daß es auch bei den Elektronen (Protonen) möglich ist, obwohl diese dem Paulischen Verbot unterworfen sind. Es ist also die klassische „Modelltheorie" keineswegs verpflichtet, die Existenz der Elektronen zu erklären; sie läßt die Elektronen ebensowenig wie die Lichtquanten erkennen.

Wohl aber müssen an die Modelltheorie gewisse Anforderungen gestellt werden, damit es überhaupt möglich ist, daß die nachfolgende Quantelung zur Existenz von Elektronen (wie von Lichtquanten) führt. Das bedingt die Notwendigkeit, schon in der Modelltheorie nicht etwa nur eine (stetig verbreitete) Materie- und Elektrizitätsdichte, sondern auch eine de Broglie-sche Feldamplitude ψ einzuführen (aus der die Dichte $|\psi|^2$ quadratisch zu bilden ist).

Ich habe diese Dinge aus zwei Gründen sehr betont. Erstens wollte ich eben dies mit größter Deutlichkeit ausdrücken: daß ich das Problem der Elektronen-Existenz wirklich als schon jetzt im Prinzip gelöst betrachte. Die (in der Tat sehr tiefliegend scheinenden) Schwierigkeiten, die heute noch bestehen, haben einen ganz anderen Charakter als in vor-quantenmechanischer Zeit, wo man überhaupt keinen zuverlässigen Anhaltspunkt hatte für die Beantwortung der Frage, warum es Elektronen gibt: Es ist nicht mehr die Existenz der Elektronen, sondern nur noch die Art und Weise ihrer Wechselwirkung mit dem Strahlungsfeld, die uns noch ungelöste und allerdings außerordentlich schwierige Rätsel aufgibt.

Zweitens ist gerade dies der Punkt, in welchem eine bedeutsame Arbeit von G. Mie[1]) wesentlich abweicht von dem hier verfolgten Programm — während sie im übrigen ihrer ganzen Tendenz und Auffassungsweise nach den hier besprochenen Bestrebungen ganz eng verwandt ist, und durch diese Parallelität eine erfreuliche Bestätigung der Zwangsläufigkeit und Naturgemäßheit der eingeschlagenen Richtung liefert.

Bei Mie nämlich tritt in der Modelltheorie die de Broglie-sche Amplitude ψ nicht auf, sondern nur die Elektrizitätsdichte selbst; die Folge ist, daß die Quantelung nicht die Teilchenexistenz erzeugen kann; vielmehr muß die Existenz von Elektronen bereits durch die klassische „Modelltheorie" in vollem Umfang erklärt werden. Es wird also ganz darauf verzichtet, die charakteristisch quantenmechanischen Begriffe für das Verständnis der Elektronenexistenz zu verwerten: Dies Problem wird nach wie vor aufgefaßt als rein klassisches, durch eine klassische Theorie zu lösendes Problem; und wir befinden uns ihm gegenüber wieder ganz in der früheren Hoffnungslosigkeit. —

Eine klassische Modelltheorie, welche die Wechselwirkung der Feldstärken F_{kl} mit den Materiewellen ψ beschreibt, ist bekanntlich zuerst von Gordon und Schrödinger entwickelt worden. Außerordentlich gefördert ist dieser Teil unseres Problems sodann durch Diracs Theorie des Drehelektrons mit den vier Schrödingeramplituden $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$. Aber bekannt-

1) G. Mie, Ann. d. Phys. **85**, 711, 1928.

lich ist auch Diracs Theorie noch in wesentlichen Zügen unzuverlässig: ein Unglück, das wir jetzt hinnehmen müssen, ohne es ändern zu können. Nebenbei bemerkt: Es scheint wohl keine Hoffnung vorhanden, daß man die Diracsche Theorie überhaupt noch verbessern kann, ohne sogleich wesentlich neue Wege einzuschlagen; und ich glaube, man muß überhaupt überzeugt sein, daß eine Lösung der Diracschen Schwierigkeiten nur im Rahmen der vollen Quantenelektrodynamik wird erzielt werden können: Man wird wohl in Zukunft den Aufbau der Quantenelektrodynamik in zwei getrennten Schritten ganz vermeiden müssen, und in einem einzigen Zuge, ohne klassisch-korrespondenzmäßige Krücken, eine reine Quantentheorie der Elektrizität zu formulieren versuchen. Aber das ist Zukunftsmusik.

Wenn man nun für die ψ_1, ψ_2, ψ_3, ψ_4 und das Vierervektorpotential Φ_1, Φ_2, Φ_3, Φ_4 invariante Vertauschungsregeln aufstellen will, so wird man der in (II.), (III.) entwickelten Methode folgen, nur mit der Abänderung, daß gemäß (IV) bei den Multiplikationsregeln der ψ_k untereinander die $\{\}$-Symbole statt der $[\,]$-Symbole gleich Null bzw. gleich der δ-Funktion zu setzen sind. Es ergibt sich aber auch hier dieselbe Schwierigkeit, wie schon beim Vakuumfelde: die Methode ist nicht widerspruchsfrei durchführbar. Der innere Grund ist der, daß auch hier die Größen ψ_k, Φ_k durch die physikalisch wirklich bedeutungsvollen Größen nicht eindeutig bestimmt sind: Man kann ψ_k, Φ_k ersetzen durch ψ'_k, Φ'_k gemäß

$$\left.\begin{aligned} \Phi'_k &= \Phi_k + \frac{\partial V}{\partial x_k}, \\ \psi'_k &= e^{i\frac{2\pi e}{hc}V} \cdot \psi_k, \end{aligned}\right| \qquad (56)$$

ohne daß die Bewegungsgleichungen oder die beobachtbaren Größen (Feldstärken, Ladungsdichte usf.) sich ändern. Man bezeichnet diese Tatsache nach Weyl als „Eichinvarianz".

Heisenberg und Pauli haben die sich hier bietende Schwierigkeit zunächst durch einen Kunstgriff gewaltsam überwunden, worauf jedoch hier nicht eingegangen werden soll. Eine wirklich naturgemäße Behandlung der Eichinvarianz in der Quantenelektrodynamik bildet ein zunächst noch ungelöstes Problem, dessen Erledigung wohl aber nicht mehr in unerreichbarer Ferne liegt.

Zu den gleichfalls in der Arbeit von Heisenberg und Pauli zunächst nur unvollkommen gelösten, aber bestimmt schon jetzt vollkommen lösbaren Aufgaben gehört ferner die mathematische Umsetzung der Matrizen-Feldgleichungen (und Vertauschungsregeln) in entsprechende Eigenwertgleichungen (analog der Umsetzung der matrizenmechanischen Gleichungen eines Problems der Punktmechanik in die entsprechende Schrödingergleichung), sowie überhaupt die ausführlichere Entwicklung der mathematischen Technik, welche notwendig ist, um einerseits die Integration der Feldgleichungen wirklich durchzuführen und andererseits — gemäß dem allgemeinen Schema der statistischen Transformationstheorie — aus den so ausgeführten mathematischen Konstruktionen die Wahrscheinlichkeitsbeziehungen zwischen den beobachtbaren Größen der Quantenelektrodynamik zu berechnen, welche den eigentlichen physikalischen Inhalt der Theorie bilden. Hierher gehört auch der ausführliche Nachweis, daß die Theorie für langsam bewegte Elektronen ($v \ll c$) wieder zu der bewährten Formulierung der gewöhnlichen Quantenmechanik führt, die mit unretardierten Coulombschen Wechselwirkungen rechnet.

Aber nun zeigen sich in der Theorie von Heisenberg und Pauli wirklich ernstliche Schwierigkeiten, von denen man nicht hoffen kann, sie anders zu überwinden, als durch Einführung wesentlich neuer Gedanken. Es sei gleich gesagt, daß an diesen Schwierigkeiten eigentlich nicht die Quantenmechanik schuld ist; sondern die zugrunde gelegte klassische Theorie, die Modelltheorie, besitzt Eigenschaften, die sich hernach beim Quanteln in katastrophaler Weise auswirken. Es handelt sich um die singuläre Rückwirkung eines Elektrons auf sich selbst: Wir hatten uns in (IV.), bei der nichtrelativistischen Theorie, mit Hilfe der nichtkommatativen Multiplikation in sehr befriedigender Weise von ihr befreien können; aber jetzt zeigt sich, daß Entsprechendes in der relativistischen Theorie nicht möglich ist: Das Eigenfeld jedes einzelnen Elektrons liefert einen unendlich großen Energiebetrag, den man nicht durch eine invariante Formulierung eliminieren kann. Darüber kann man sich freilich gar nicht wundern. Denn es ist bekanntlich in der klassischen Maxwellschen Theorie nicht möglich, in invarianter Weise ein „Eigenfeld" des einzelnen Elektrons zu definieren; und man kann schließlich auch von der Quantenmechanik keine aus mathematischen Gründen unmögliche Leistungen erwarten. Es erweist sich also die klassische Modelltheorie hier als verhängnisvoll; und man wird wieder auf die schon oben ausgesprochene Vermutung hingedrängt, daß überhaupt unser Programm der Konstruktion einer Quantenelektrodynamik in zwei getrennten Schritten (Modelltheorie und Quantelung) nicht das endgültige sein kann. Formal scheint übrigens diese singuläre Energie des Feldes eines Elektrons

eng zusammen zu hängen mit einer anderen, noch nicht erwähnten Schwierigkeit: Schon das elektromagnetische Vakuumfeld zeigt außer seiner „richtigen" Energie (Strahlungsenergie) noch einen anderen, unendlich großen Energieanteil. Aber diese „Nullpunktsenergie" ist wenigstens eine unveränderliche Konstante, so daß sie nur theoretisch unerfreulich ist, praktisch jedoch gar nicht stört. Die Selbstenergie des Elektrons dagegen ist eine variable unendliche Größe, und bildet damit eine so schwere und störende Unmöglichkeit, daß es überhaupt kaum möglich scheint, mit der Theorie von Heisenberg und Pauli in praktischen Anwendungen weiter zu kommen, als mit der primitiveren Methode von Dirac.

Wir stehen also jetzt gerade an einem bedeutsamen Einschnitt in der Entwicklung der Quantenelektrodynamik. Das Ziel, das uns bisher geleitet hat: Korrespondenzmäßige Übertragung der Maxwellschen Theorie in quantenmechanische Form, dies Ziel ist durch die lange Reihe der besprochenen Arbeiten, endend mit der Arbeit von Heisenberg und Pauli, im wesentlichen abschließend erreicht worden. Die noch bestehenden Unvollkommenheiten, betreffend Eichinvarianz, Integrationstechnik usw., dürften bald erledigt werden.

Aber nun zeigt sich, daß diese quantenmechanische Maxwellsche Theorie an prinzipiellen Schwierigkeiten und Fehlern krankt: der Energieinhalt der Elektronen wird unendlich groß. Und um diese Schwierigkeiten zu bewältigen, werden durchaus neue, einschneidende Gedanken nötig sein, die nicht mehr aus korrespondenzmäßiger Verwertung der Maxwellschen Theorie entspringen können: Die Quantenmechanik muß aus sich selbst heraus neue Wege finden.

An dieser Stelle möchte ich aber die Aufmerksamkeit darauf lenken, daß im klassisch-physikalischen Gedankengut noch ein bislang unverwerteter Gedanke enthalten ist, der freilich nicht mehr der Maxwellschen Theorie zuzurechnen ist, sondern gerade eine Begrenzung der Gültigkeit der Maxwellschen Theorie liefern soll: Die Vorstellung eines endlichen Elektronenradius. Man kann bekanntlich für diesen Radius aus der Masse m des Elektrons eine vernünftige Größenordnung a berechnen nach der Gleichung

$$\frac{e^2}{a} = m c^2; \qquad (57)$$

und ich bin überzeugt, daß dies auch heute noch als ein tiefer, gewiß nicht zufälliger Zusammenhang angesehen werden muß. In der Theorie von Heisenberg und Pauli ist gewissermaßen eine zweifache Trägheit des Elektrons vorhanden: Erstens die endliche, durch das explizite Auftreten der Masse m in der Diracschen Gleichung bedingte; zweitens die unendliche, die aus dem unendlichen Energiegehalt des das Elektron umgebenden Feldes herrührt. In einer künftigen richtigen Theorie wird man wahrscheinlich 1. die erstere ganz streichen; 2. die letztere auf den gewünschten endlichen Betrag herunterdrücken müssen, unter Einführung eines Begriffes, der als korrespondenzmäßiges Analogon des klassischen Elektronenradius angesehen werden kann.

Erwägen wir nun zum Schluß noch einmal den Stand des Elektronenproblems heute und vor der Quantenmechanik, so haben wir vor allem zu unterscheiden zwischen dem Problem der Existenz und dem der Konstitution der Elektronen. Die Maxwellsche Theorie so abzuändern (für hohe Feldstärken), daß Felder mit kleinen, kugelförmigen Ladungsanhäufungen möglich werden, das hat schon in der klassischen Theorie keine großen Schwierigkeiten gekostet. Vielmehr war die Schwierigkeit diese: Zu begründen, daß alle Elektronen dieselbe Ladung haben, daß die Ladung einer solchen Ladungswolke nicht stetig veränderlich ist. Gerade diese Schwierigkeit ist aber in der Quantenelektrodynamik vollständig erledigt — obwohl andererseits die mit dem Begriff des „Elektronenradius" zusammenhängenden Fragen zur Zeit noch ganz ungeklärt sind. Deshalb werden wir sagen dürfen, daß wir heute zwar nicht die Konstitution, wohl aber die Existenz des Elektrons theoretisch verstanden haben.

Nachtrag bei der Korrektur: (19. Oktober). Die hier ausgedrückte Überzeugung von der tiefen Bedeutsamkeit der Gleichung (57) hat inzwischen durch eine Arbeit von Fürth[1]) eine wichtige Stütze erhalten. Fürth hat nämlich die (für Elektron und Proton angewandte) Gleichung (57) kombiniert mit der hypothetisch eingeführten Gleichung

$$\frac{1}{k}(a_E + a_P)(m_E + m_P) = h, \qquad (58)$$

in welcher die Indizes E und P sich auf Elektron und Proton beziehen, während k ein Zahlfaktor ist. Nach (57) und (58) kann man aus dem bekannten Werte der Feinstrukturkonstanten den Wert des Massenverhältnisses Proton : Elektron errechnen; es ergibt sich die richtige Größe, wenn man k annähernd gleich 2 wählt. Zur theoretischen Begründung von (58) kann allerdings gegenwärtig nur soviel gesagt werden, daß sie die einfachste dimensionell mögliche Verknüpfung von Massen m und Längen a mit dem Wirkungsquantum h darstellt; ihre Einordnung in eine Theorie der Elektronenstruktur bleibt also eine Aufgabe der Zukunft.

1) R. Fürth, Zeitschr. f. Phys. **57**, 429, 1929.

J. Frenkel (Leningrad), Einige Bemerkungen zur Elektronentheorie der Metalle.

1. Es wird darauf hingewiesen, daß die Beweglichkeit der Elektronen in einem äußeren elektrischen Feld nicht nur als Folge einer zusätzlichen der Feldstärke proportionalen Geschwindigkeit dargestellt werden kann, sondern ebensogut als eine Folge einer verschiedenen Wahrscheinlichkeit der Verschiebungen nach verschiedenen Richtungen (mit unveränderter Geschwindigkeit), oder einer verschiedenen freien Weglänge, die etwas größer in der Feldrichtung als in der entgegengesetzten Richtung sein muß. Im Falle der Boltzmannschen Statistik wird die „Übergangswahrscheinlichkeit" in einer Richtung die einen Winkel Θ mit der Feldrichtung E bildet, proportional zu $e^{-\frac{\varepsilon E l}{kT}\cos\Theta}$ (ε Elektronenladung, l freie Weglänge). Die Wahrscheinlichkeit, eine Strecke l ohne Zusammenstoß zurückzulegen, ist proportional zu $e^{-\mu l}$, wo $\mu = \mu_0 - \frac{\varepsilon E}{kT}\cos\Theta$ und $\mu_0 = \frac{1}{l_0}$ den gewöhnlichen Streuungskoeffizient beim Fehlen des Feldes ($E = 0$) bedeutet. Diese Resultate können leicht der Fermischen Statistik angepaßt werden.

2. Es wird eine Skizze der Blochschen Theorie der elektrischen Leitfähigkeit der Metalle gegeben, und gezeigt, daß diese Theorie die Wirkung des Feldes gerade durch die Veränderung der „Übergangswahrscheinlichkeiten", oder genauer der Wahrscheinlichkeiten der verschiedenen stationären Elektronenbewegungen ohne Feld, beschreibt. Sie bestimmt in der Tat, nach der Diracschen Störungstheorie, die Änderung der Koeffizienten c_k, welche sich auf bestimmte Bewegungen der Elektronen im feldlosen Metall beziehen.

3. Es wird eine elementare Ableitung der Blochschen Formel für die Abhängigkeit der Leitfähigkeit eines Metalls von einem äußeren Magnetfeld angegeben. Die Beweglichkeit eines Elektrons ist umgekehrt proportional zu seiner normalen Geschwindigkeit. Die durch das Magnetfeld bedingte Orientierung der Elektronen ist mit einer Trennung der Elektronenpaare mit größter Geschwindigkeit und mit einer weiteren Vermehrung dieser Geschwindigkeit verknüpft. Daraus folgt eine Verminderung der Leitfähigkeit, die sich ganz elementar berechnen läßt, und zwar für den Nullpunkt der Temperatur, die praktisch keinen Einfluß auf diese Erscheinung hat.

4. Es wird die Bedeutung der verschiedenen Beweglichkeit der verschiedenen Elektronen für den Hallschen Effekt auseinandergesetzt. Bei Berücksichtigung dieser individuellen Beweglichkeit erhält man verschiedene Zahlenwerte für den Hallschen Koeffizienten, je nach dem statistischen Verteilungsgesetz der Geschwindigkeiten.

Diese Überlegungen genügen aber nicht zum Verständnis des anomalen (positiven) Vorzeichens des Halleffektes bei einigen Metallen. Es wird die hierbezügliche Theorie von Peierls kritisiert und der Gedanke ausgesprochen, daß diese anomalen Effekte nur durch Berücksichtigung der zweiten Näherung in der Störungstheorie der Elektronenbewegung erklärt werden können.

W. Heitler (Göttingen), Die Quantentheorie der Valenz.

Wenn die Chemiker von einem Element, z. B. von Wasserstoff sagen, es sei einwertig, so ist damit zweierlei ausgedrückt: 1. daß zwei H-Atome die Neigung haben, sich zu einem Molekül zusammenzuschließen, 2. daß es aber nicht mehr möglich ist, ein drittes H-Atom anzulagern; dieses wird von den beiden zu einem Molekül vereinigten Atomen abgestoßen. Die Valenzen sind, wie die Chemiker sagen, abgesättigt.

Wenn es sich um die homöopolare Bindung handelt, d. h. wenn die Atome elektrisch neutral sind, ist dieses Verhalten der Atome mit den Mitteln der klassischen Mechanik und Elektrodynamik gar nicht zu begreifen. Wollte man irgendwelche Anziehungskräfte noch nicht bekannter Art annehmen, so ist nicht einzusehen, warum gerade nur zwei H-Atome sich anziehen, ein drittes aber nicht mehr. Es müßten sich dann ganze Klumpen von Atomen bilden, statt der wohl ausgebildeten zweiatomigen Moleküle.

Im folgenden soll versucht werden, einen kurzen Überblick zu geben, über die Antwort, die die Quantenmechanik auf diese Frage gibt.

Um zunächst zu verstehen, wieso zwei Atome sich aneinanderfügen, wird man sie aus größerer Entfernung zusammenbringen und ihre Wechselwirkung untersuchen. Die Wechselwirkungsenergie der Atome ist eine Funktion ihres Abstandes. Ergibt nun die Rechnung, daß die Wechselwirkungsenergie bei Annäherung der Atome sinkt, d. h. daß die Atome sich anziehen, dann ist die Möglichkeit zur Molekülbildung gegeben; umgekehrt, wächst bei Annäherung die Wechselwirkungsenergie, so stoßen sich die Atome ab, und Molekülbildung ist ausgeschlossen. — Hierbei wird die Bewegung der Atome gemäß der klassischen Mechanik angenommen.

Wir denken uns die Kerne etwa zweier Wasserstoffatome in dem festem Abstand R. Der Ortsvektor des einen Kernes a sei R_a, der des andern b sei R_b. Die Schrödingersche Eigenfunktion des Wasserstoffelektrons hängt von dem Abstand des Elektrons (Ortsvektor r) ab und sei mit $\varphi(R-r)$ bezeichnet. Für sehr großen Kernabstand ist dann $\varphi(R_a-r_1)\varphi(R_b-r_2)$ näherungsweise eine Eigenfunktion für die beiden Atome; dabei sind die Indizes 1 und 2 die Nummern der Elektronen. Wegen der Gleichartigkeit der Elektronen ist auch $\varphi(R_a-r_2)$ $\varphi(R_b-r_1)$ eine Eigenfunktion.

Das Problem ist also für große Abstände entartet (Austauschentartung). Setzt man für kleinere Abstände ein Störungsverfahren an, so führt diese Entartung dazu, daß man als approximierende Eigenfunktionen in bekannter Weise die symmetrischen bzw. antisymmetrischen Linearkombinationen

$$\psi_\pm = \varphi(R_a-r_1)\varphi(R_b-r_2) \pm \varphi(R_a-r_2)\varphi(R_b-r_1)$$

nehmen muß. Die Störungsenergie erster Näherung wird dann

$$E_\pm(R) = E_0(R) \pm E_Q(R).$$

E_0 kann als klassische Coulombsche Wechselwirkung der Schrödingerschen Ladungswolke (Dichte $|\varphi|^2$) aufgefaßt werden. Dagegen kann die Austauschenergie

$$E_Q = \int H\varphi(R_a-r_1)\,\varphi(R_b-r_1)\,\varphi(R_a-r_2)\,\varphi(R_b-r_2)\,d\tau_1\,d\tau_2$$

nicht als klassische Wechselwirkung von Ladungen aufgefaßt werden.

Es ergeben sich zwei verschiedene Wechselwirkungen E_+ und E_-. Die Ausrechnung

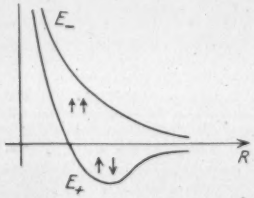


Fig. 1.

von E_Q hat gezeigt, daß erstens E_Q wesentlich größer als E_0 ist, und daß das Vorzeichen von E_Q negativ ist. Das heißt also, daß in dem einen Fall die Energie als Funktion des Abstandes positiv ist, im anderen Falle negativ. Bei sehr kleinen Entfernungen bewirkt die Kernabstoßung immer ein Steigen der Kurve, so daß also der Verlauf Fig. 1 herauskommt.

Wie man sieht, ergibt sich in dem einen Fall E_+ tatsächlich die Möglichkeit zur Molekülbildung, während der andere Fall E_- nur Abstoßung liefert. Die quantitative Ausrechnung ergab für das H_2-Molekül auch die Molekülkonstanten (Dissoziationsarbeit, Trägheitsmoment usw.) in befriedigender Übereinstimmung mit der Erfahrung. Die Kräfte, die zur Molekülbildung führen, sind also im wesentlichen die Austauschkräfte E_Q.

Das Paulische Prinzip verlangt, daß die Spinvektoren der beiden Elektronen bei der symmetrischen Lösung antiparallel ($\uparrow\downarrow$), bei der antisymmetrischen Lösung parallel ($\uparrow\uparrow$) stehen. Wenn man will, kann man anschaulich die Austauschenergie E_Q als Kopplungsenergie zwischen den Spinvektoren auffassen; sie tritt mit positiven Zeichen auf, wenn die Spins antiparallel stehen, ($\uparrow\downarrow$) mit negativen Zeichen, wenn sie parallel ($\uparrow\uparrow$) stehen.

Man kann jetzt weiter zeigen, daß diese Kopplungskräfte auch gerade die typischen Eigenschaften der Valenzkräfte haben. Betrachten wir einen Fall, wo keine chemische Bindung möglich ist: Die Wechselwirkung etwa eines *He*-Atoms mit einem *H*-Atom. *He* besitzt eine abgeschlossene Schale. Diese ist dadurch charakterisiert, daß in ihr ein Paar von Elektronen $\uparrow\downarrow$ vorkommt. *He* *H*.

$\uparrow\downarrow$ $\uparrow$

Man sieht hieraus, daß nur eine einzige Art der Wechselwirkung zwischen den beiden Atomen möglich ist.

Rechnet man die Wechselwirkung dieser beiden Atome aus, so findet man:

$$E = E_0 - E_Q. \qquad (1)$$

Dies ist die einzige Möglichkeit der Wechselwirkung. Daß hier $-E_Q$ steht, kann man sich so klar machen: Vertauschbar sind nur die Elektronen mit gleicher Spinrichtung, da andernfalls ein Zustand entstehen würde, wo die beiden *He*-Elektronen parallelen Spin haben, was das Paulische Prinzip verbietet. Vertauschung von Elektronen mit parallelem Spin liefert aber, wie wir bei H_2 gesehen haben, eine Kopplungsenergie $-E_Q$.

Die Wechselwirkungsenergie $E_0 - E_Q$ bedeutet nun aber Abstoßung der beiden Atome.

Was für *He* gilt, gilt auch für alle Atome mit abgeschlossenen Schalen, mögen sie mit irgendeinem andern Atom in Wechselwirkung kommen, da abgeschlossene Schalen nur aus Elektronenpaaren bestehen. Die Theorie liefert also gerade das richtige chemische Verhalten der Edelgasatome.

Wir haben in zwei einfachen Fällen gesehen, daß die Austauschenergie für das chemische Verhalten maßgebend ist.

Die Verallgemeinerung auf beliebige Atome liegt jetzt auf der Hand. Wir werden erwarten, daß Elektronenpaare, insbesondere abgeschlossene Schalen, abstoßend wirken; dagegen können freie Leuchtelektronen bei geeignetem Partner zur Anziehung führen. Häufig sind die abgeschlossenen Schalen soviel fester an den Kern gebunden, daß ihre Wirkung gegenüber der Wirkung der Leuchtelektronen, wenn nicht vernachlässigbar ist, so doch wenigstens eine untergeordnete Rolle spielt.

Nehmen wir also an, wir haben ein Atom mit n Elektronen, die unter sich parallele Spinrichtung haben (Spinvektor des einen Atoms).

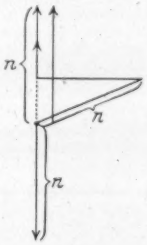


Fig. 2.

Tritt mit ihm ein zweites solches Atom mit n freien Leuchtelektronen in Wechselwirkung, so lehrt die Theorie der Richtungsquantelung, daß die Projektion des einen Spinvektors auf den andern bei zwei verschiedenen aufeinanderfolgenden Stellungen eine Differenz von zwei Spineinheiten haben muß. Es sind also folgende $n+1$ Stellungen möglich: (Fig. 2).

Die Rechnung ergab für die Wechselwirkungsenergie

$$E_s = E_0 + E_Q(n - s - s^2). \qquad (2)$$

Dabei ist s die vektorelle Summe der beiden Spinvektoren ($s = 0, 1, \ldots n$) die Spineinheit zu $^1/_2$ gerechnet. (2) ist die natürliche Verallgemeinerung von (1) und geht für $n = 1$ in (1) über. Für $s = 0$ (antiparallele Stellung) ergibt sich

$$E_s = E_0 + nE_Q. \qquad (3)$$

Das Austauschintegral E_Q ist ähnlich gebaut wie beim Wasserstoff, aber bisher nur für wenige Fälle berechnet. Machen wir bis auf weiteres die Annahme[1]), daß es wie bei H_2 negativ ist und für E_s den wesentlichen Beitrag liefert, so bedeutet (3) in der Tat Molekülbildung. Das entspricht nun sehr schön der chemischen Tatsache, daß zwischen den beiden Atomen eine n-fache Bindung besteht.

Hier zeigt sich deutlich die Äquivalenz unserer Theorie mit der Elektronenpaarvorstellung von Lewis. Das Lewissche Elektronenpaar ist nichts weiter, als ein Paar von Elektronen mit antiparalleler Spinrichtung, die aus zwei verschiedenen Atomen stammen und eine Austauschbindung E_Q zustande bringen. Die angegebene Formel zeigt, daß jedes Paar einen Beitrag E_Q zur Bindung liefert.

Wenn ein Molekül alle seine freien Elektronen zur Bindung verbraucht hat, d. h. wenn sie alle mit Elektronen eines anderen Atoms ein Paar gebildet haben, dann sind die Valenzen abgesättigt. Für ein drittes Atom werden diese Elektronenpaare des Moleküls wie abgeschlossene Schalen wirken, es wird abgestoßen. Es ist also nicht mehr möglich, daß dieses Atom auch gebunden wird.

Die bisher entwickelte Theorie bedarf noch einer wesentlichen Erweiterung. Es zeigt sich, daß sie einerseits nur einen Teil der chemischen Tatsachen umfaßt, andererseits aber auch spezielle Voraussetzungen macht, die nicht immer erfüllt sind, z. B. kann die Bindung im O_2-Molekül nicht auf den Austauschkräften beruhen. Das O-Atom besitzt in seiner äußersten L_2-Schale vier Elektronen, von denen zwei antiparallele Spinrichtung haben. $\uparrow\downarrow\ \uparrow\ \uparrow$

Bei der Wechselwirkung mit einem zweiten O-Atom würde das Paar $\uparrow\downarrow$, das ja wie wir gesehen haben, abstoßend wirkt, die Bindung der beiden anderen Elektronen $\uparrow\uparrow$ überkompensieren. Man darf die Wirkung des Paares nicht, wie es bei (2) vorausgesetzt wurde, vernachlässigen, da es genau so fest, wie die andern beiden Elektronen gebunden ist. Dasselbe gilt a fortiori von den Halogenen.

Indessen wurde bisher immer, insbesondere bei der Ableitung von (2) angenommen, daß die zu den Spinkopplungskräften führende Austauschentartung die einzige Entartung der beiden zur Wechselwirkung bestimmten Atome ist. Aber gerade die Elemente der Sauerstoff- und der Halogengruppe befinden sich allgemein im Grundzustand in P-Termen, d. h. das Bahnimpulsmoment ist $l = 1$. Die magnetische Quantenzahl m kann die Werte $m = -1, 0, 1$ annehmen. Das ganze System ist also 9-fach entartet. Bei der Wechselwirkung tritt eine Richtungsquantelung der Impulse l ein (Fig. 3), derart, daß die Komponenten l in der Kernverbindungslinie ganzzahlig gequantelt sind. Ist die Summe der l-Komponenten beider Atome 0, so handelt es sich um Σ-Terme, ist sie 1, 2 . . . , um Π, Δ ... -Terme. Die verschiedenen Wechselwirkungsenergien ergeben sich als Wurzeln eines

[1]) Diese Annahme ist für S-Terme (vgl. unten) wohl berechtigt.

Säkularproblems, in dem auch Energiegrößen von folgendem Typ vorkommen:

$$\int H \varphi_0(R_a - r_1)\,\varphi_1(R_b - r_2)\,\varphi_1(R_a - r_1)\,\varphi_0(R_b - r_2)\,\text{usw.}$$

Die Indizes bezeichnen die magnetische Quantenzahl (Drehimpuls um die Kernverbindungslinie). In diesen Integralen handelt es sich um einen Austausch von Impuls, und man kann sie als Kopplungskräfte zwischen den l-Vektoren auffassen, in voller Analogie zu den Austauschkräften. Über Vorzeichen und Größe dieser

Fig. 3.

Integrale ist noch nichts bekannt, sicher sind sie von der gleichen Größenordnung wie die Austauschintegrale. Es ist sehr wahrscheinlich, daß sie ebenfalls zur Molekülbildung führen können. Wenn dem aber so ist, so muß man einem Atom, daß in einem Zustand mit $l > 0$ ist, ebenfalls eine Valenz zuschreiben, die wir l-Valenz nennen wollen.

Die Bindung von Molekülen O_2, F_2 Cl_2 ... wird auf dieser Valenz beruhen. Man kann sehen, daß die l-Valenz sich nur gegen eine l-Valenz betätigen kann, nicht aber gegen die früher betrachteten Spinvalenzen.

Die Theorie der l-Valenz liegt noch ganz im Anfang. Ein näheres Eingehen hierauf ist deshalb unmöglich.

Zum Schluß noch einige Bemerkungen über mehratomige Moleküle. Für Moleküle vom Typ CH, NH_3 ... wo ein Zentralatom von den andern Atomen umgeben wird, gilt die vorige Theorie, sofern es sich nur um Spinvalenzen handelt, unverändert. Das sind alles Moleküle, wo nur eine Art von Bindung vorkommt. Die Bindungsenergie für CH_4 ist $E_0 + 4E_Q$.

Wesentlich anders liegt es aber für Moleküle vom Kettentyp wie z. B.

$$H-C \equiv C-H, \text{ oder } H-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-H.$$

Die Theorie der chemischen Bindung für diese Fälle liegt ebenfalls noch ganz in den Anfängen. Man kann bis jetzt sicher sagen: Die Bindungsenergie setzt sich auch nicht einmal näherungsweise additiv aus den Bindungsenergien der einzelnen Valenzstriche zusammen; die Bindung zwischen C—H wird beeinflußt von der benachbarten Bindung C—C usw. Insofern ist auch der Sinn der Valenzstriche hier noch nicht klar. Anderseits kann man aber wohl ruhig behaupten, daß die Austauschkräfte hinreichen werden, um die Bindung zu erklären. Die mathematischen Schwierigkeiten sind vorderhand noch zu groß, um die allgemeine Theorie zu leisten.

Ein ausführlicher Bericht über dieses Thema erscheint später in dieser Zeitschrift.

J. Frenkel (Leningrad), Zur Heitler-Londonschen Theorie der homoöpolaren Moleküle. (Nachträgliche Bemerkung.)

Es scheint mir, daß in den Überlegungen von Heitler und London, die sich auf Moleküle mit mehreren Elektronenpaaren beziehen, ein prinzipieller Fehler steckt. Das Verhalten dieser Valenzelektronen wird nämlich durch Eigenfunktionen charakterisiert, die symmetrisch in bezug auf wohlbestimmte Elektronenpaare sind. Der wellenmechanische Sinn des Paulischen Prinzips wird dabei in der Beschränkung der Symmetrie dieser Eigenfunktionen auf einzelne Elektronenpaare betrachtet.

In der Wirklichkeit aber sind die verschiedenen Elektronen in einem Atom oder Molekül als prinzipiell ununterscheidbar voneinander anzusehen. Von bestimmten Elektronen, im Sinne ihrer Zuordnung zu bestimmten „Quantenbahnen" oder zu bestimmten Atomen, kann folglich keine Rede sein. Dies läßt sich u. a. aus der Gestalt derjenigen Eigenfunktionen einsehen, die in der bekannten Heisenbergschen Theorie der Austauschresonanz angegeben werden, und wo alle Elektronen als vollkommen gleichberechtigt auftreten. Eigenfunktionen, die sich in bezug auf verschiedene Elektronen verschiedenartig verhalten würden, kommen dabei gar nicht in Betracht. Schon aus diesem Grunde sind die in bezug auf gewisse Elektronenpaare symmetrischen und in bezug auf andere antisymmetrischen Funktionen auszuschließen.

Dementsprechend ist es nicht richtig, den Sinn des Pauliprinzips in der Einschränkung der Symmetrie der Eigenfunktionen auf einzelne Elektronenpaare zu sehen. Die korrekte wellenmechanische Interpretation des Pauliverbots besteht in einer bestimmten Einschränkung des Funktionensystems, das sich nach der Heisenbergschen Resonanztheorie ergibt. Es wird nämlich daraus ein Teilsystem ausgewählt, dessen Glieder miteinander und nur miteinander kombinieren können. Insbesondere gehören dazu die

in bezug auf alle Elektronen antisymmetrischen Funktionen. Sie entsprechen demjenigen Spezialfall, daß die magnetischen Achsen aller Elektronen gleichorientiert sind. Die Frage nach der Bestimmung der anderen Eigenfunktionen und ihrer Zuordnung zu bestimmten Orientierungstypen ist, wie es scheint, noch nicht vollständig gelöst worden.

G. Gamow (Leningrad), Über die Struktur des Atomkernes.

Seit das Kernmodell des Atoms im Jahre 1911 von E. Rutherford zum erstenmal vorgeschlagen war, beschäftigte sich die physikalische Forschung hauptsächlich mit der Frage über die Bewegung der kernumlaufenden Atomelektronen, welche für die physikalische und chemische Haupteigenschaften des Atoms verantwortlich sind. In den Arbeiten von N. Bohr und seiner Schule ist das Atommodell unter der Anwendung der Quantentheorie glänzend entwickelt und jetzt mit Hilfe der neuen Heisenberg-Schrödingerschen Mikromechanik (Quantenmechanik, Wellenmechanik) fast zum Ende gebracht worden.

Im selben Jahrzehnte hat die Experimentalphysik ein großes Material über den Atomkern selbst gesammelt, aber nur mit Hilfe der neuen Mechanik ist es gelungen, die beobachteten Tatsachen und Regelmäßigkeiten zusammenzufassen und ein bestimmtes, obwohl vorläufiges und ziemlich grobes, Modell des Atomkernes zu zeichnen.

In den folgenden Zeilen möchte ich einen kurzen Bericht über die erwähnten Resultate geben, sowie auch über die Schwierigkeiten, welche auf dem Wege der weiteren Entwicklung der Kerntheorie stehen und noch zu überwinden sind. Seit der Entdeckung Astons, daß die Atomgewichte sehr nahe durch ganze Zahlen darstellbar sind, hat die Hypothese, daß alle Kerne von Protonen und Elektronen gebaut sind, einen festen Grund gewonnen. Die Experimente von E. Rutherford und J. Chadwick, wo aus verschiedenen Kernen Protonen künstlich herausgeworfen wurden, sind als eine weitere Bestätigung dieser Hypothese anzusehen. Wissen wir die Atomnummer und das Atomgewicht, so können wir die Zahl von Protonen und Elektronen im Kerne einfach ausrechnen. Die kleinen Unterschiede zwischen Atomgewicht und Atomgewichtssumme der Kernprotonen und Elektronen (Massendefekt), geben uns direkt die ganze Energie, mit welcher die Kernbausteine zusammengebunden sind. Es ist auch fast ganz sicher, daß ein sehr wichtiges Kernstrukturelement ein von vier Protonen und zwei Elektronen konstruiertes Gebilde ist, welches als das, bei radioaktivem Zerfall wegfliegendes, α-Teilchen bekannt ist.

Der außerordentlich große Massendefekt (Stabilität) des α-Teilchens macht es verständlich, daß auch im Kerninnern das α-Teilchen seine Individualität nicht verliert.

Wie Rutherford gezeigt hat, kann man Protonen nur aus Elementen mit von $4n$ verschiedenen Atomgewichten herauswerfen. Daraus kann man schließen, daß im Kerne alle Protonen in α-Teilchen festgepackt sind und nur einige (1, 2, 3 — für Atomgewichte $4n+1$, $4n+2$, $4n+3$), welche für die Konstruktion eines neuen α-Teilchens nicht ausreichen, weniger gebunden sind. Diese Protonen werden wir „frei" nennen.

Außerdem gibt es im Kerne einen gewissen Überfluß der in α-Teilchen nicht gepackten „freien" Kernelektronen. In bezug auf die letzteren ist eine sehr interessante Regelmäßigkeit entdeckt worden (G. Beck, Zeitschr. f. Phys. Bd. 50 S. 548, 1928). Für die Elemente,

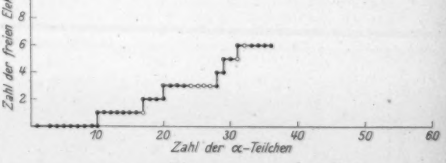


Fig. 1.

welche freie Protonen nicht enthalten (Atomgewicht $4n$) sind Elektronen immer in Paaren vorhanden und die Paarenzahl hängt vom Atomgewicht stufenweise ab, wie in Fig. 1 gezeigt ist. Diese Tatsache ist so zu verstehen: Der Hauptbestandteil des Kernes besteht aus einem Konglomerat der α-Teilchen, an welche noch eine gewisse Zahl der Elektronen angelagert sein kann. Die Zahl der stabilen Elektronenniveaus ist vollständig durch das α-Konglomerat bestimmt und an jedem Niveau befinden sich zwei Elektronen mit verschiedenen Spinrichtungen (Pauliprinzip). Wenn beim radioaktiven Zerfall die Zahl von α-Teilchen im Kern abnimmt, werden einige Niveaus unstabil und zwei Elektronen fliegen nacheinander weg; das sind die gut bekannten β-Diaden beim radioaktiven Zerfall. Auch im

stabilen Gebiet am Stufenstellen muß es möglich sein, für den Kern zwei Elektronen zu verlieren, was offenbar mit natürlicher β-Aktivität von einigen leichten Elementen (K, Rb, ...) verknüpft ist.

Jetzt können wir die Gesamtenergie des Kernes folgendermaßen in vier Teile zerlegen:

$$E = N_a \cdot \varepsilon_a + E_a + E_p + E_e ,$$

wo ε_a der Massendefekt eines einzelnen α-Teilchens ist und E_a, E_p, E_e bzw. Bindungsenergien des α-Konglomerats, der freien Protonen und der Kernelektronenschalen bezeichnen. Die Bindungsenergien sind in Fig. 2 angegeben.

Die Unterschiede zwischen den Kurven geben uns Protonenbindungsenergien. Wir müssen auch gewisse Sprünge an Elektronenanlagerungsstellen erwarten. Leider aber reicht das bisher bekannte Material über Massendefekte nicht aus, um die Kurven glatt zu zeichnen und in drei Bestandteile zerlegen zu können. Die allgemeine Form der Kurve ist durch α-Konglomeratenergie bestimmt — wir sehen, daß für schwere Elemente unsere Kurve wieder heruntergeht, was den spontanen Zerfall mit α-Aussendung erlaubt.

Wir werden jetzt versuchen, den allgemeinen Gang der Massendefekt-Kurve theoretisch zu verstehen.

Fragen wir nach den Kräften, welche das α-Konglomerat zusammenhalten, so wollen wir

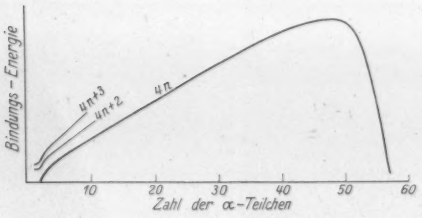


Fig. 2.

eine Art Anziehungskräfte (Polarisationskräfte?) zwischen α-Teilchen annehmen, welche in kleinen Entfernungen Coulombsche Abstoßungskräfte überwiegen. Die Bestätigung der Existenz solcher Kräfte kann man auch direkt in den Rutherfordschen Experimenten über anomale Streuung der α-Teilchen in Helium finden.

Diese Kräfte variieren sehr stark mit der Entfernung $\left(\text{etwa wie } \frac{1}{r^5}\right)$ und können schon in Entfernungen von etwa 10^{-12} cm vernachlässigt werden. Außerdem sollen alle α-Teilchen im Kern in demselben Quantenzustand, nämlich im Grundzustand, sein, weil das Pauliprinzip, welches die Elektronenschalenbildung im Atom und im Kern selbst verursacht, auf α-Teilchen nicht anwendbar ist (α-Teilchen haben keine magnetische Momente). Eine solche Gesamtheit der Teilchen mit schnell variierenden Anziehungskräften (im Bereich der Kernabstände kann man Coulombsche Kräfte in erster Näherung vernachlässigen), kann man etwa wie ein „Wassertröpfchen" betrachten (G. Gamow, Proc. Roy. Soc. A. Vol. 123 S. 386, 1929). Die „Oberflächenspannung" hält dieses α-Konglomerat zusammen und kompensiert den „inneren Druck", welcher durch α-Teilchen-Nullpunktsenergie verursacht ist. Die vorläufige Ausrechnung eines solchen Modells nach der Hartreeschen Methode von „selfconsistent field" gibt uns schon eine gute Übereinstimmung der Größenordnung nach mit dem Tröpfchenradius. Außerdem muß nach diesem Modelle das Tröpfchenvolum mit dem Atomgewicht zunehmen

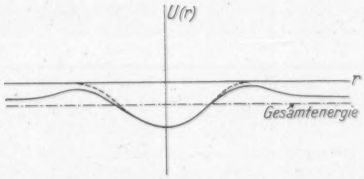


Fig. 3a.

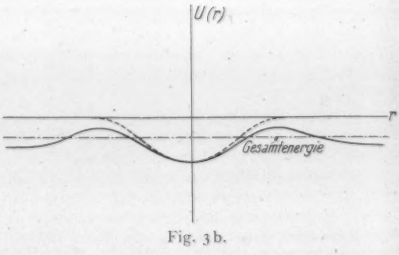


Fig. 3b.

(Dichte bleibt konstant), was mit anderen Kernradiusbestimmungen in guter Übereinstimmung steht. Mit Vernachlässigung der Coulombschen Kräfte bekommen wir für Tröpfchen immer negative Energie und ein solches Gebilde muß stabil sein. Wenn wir aber die Abstoßungskräfte in Betracht ziehen, so wird das Potential in größeren Kernentfernungen etwas herabgesetzt (Fig. 3a), und für sehr große Kernladung wird unser Gebilde schon unstabil sein (Fig. 3b). So verstehen wir den allgemeinen Gang der Massendefektkurve und die Möglichkeit des α-Zerfalls für schwere (besser: schwer geladene) Kerne.

Wenn wir uns jetzt zum mehr detaillierten Studium des α-Zerfalls wenden, so treffen wir eine prinzipielle Schwierigkeit, welche nur mit Hilfe der Wellenmechanik erklärbar ist.

Wir haben schon gesehen, daß der Atomkern mit einer Potentialschwelle (Fig. 3) umgeben ist. Die α-Teilchen, welche bei dem radioaktiven Zerfall vom Kern herausfliegen, müssen diese Schwelle überwinden. Experimentelle Untersuchungen zeigen aber, daß die α-Teilchen-Energie dazu nicht ausreicht; für U z. B. ist die Potentialschwelle sicher höher als 10^{-6} erg., während die Energie der von U ausgeschleuderten α-Teilchen nur 10^{-6} ist. Klassisch wird das α-Teilchen immer innerhalb des Kernes bleiben und der Zerfall ist unmöglich. Nach der Wellenmechanik ist es nicht so — es gibt immer eine von Null verschiedene Wahrscheinlichkeit, daß das α-Teilchen durch solche Potentialwand durchgeht — die Wahrscheinlichkeit ist klein und zwar um so kleiner, als die Potentialschwelle größer und die Teilchenenergie kleiner ist.

Das gibt die Erklärung des oben erwähnten Paradoxons. Die konsequente Anwendung dieser Ideen ermöglicht uns auch die vollständige Theorie des α-Zerfalls zu geben und die experimentell schon lange Zeit bekannte Geiger-Nuttalsche Beziehung zwischen den radioaktiven Zerfallkonstanten und α-Teilchenenergien theoretisch zu erklären und präzisieren (G. Gamow, Zeitschr. f. Phys. **51**, 204, 1928, G. Gamow und F. Houtermans, Zeitschr. f. Phys. **52**, 496, 1928, Condon und Gurney, Nature Sep. 22, 1928, Phys. Rev. Vol. **33**, 122, 1929).

Wir können dieselben Betrachtungen anwenden für die Ausrechnung der Wahrscheinlichkeit, daß ein α-Teilchen in den Kern von außen herein kommt — was für die Theorie der Atomzertrümmerung nützlich ist. Die Rechnung zeigt (G. Gamow, Zeitschr. f. Phys. **52**, 510, 1928), daß diese Wahrscheinlichkeit nur für leichte Elemente genügend groß ist, damit die Zertrümmerung experimentell nachweisbar wäre. Die Rechnungsresultate stimmen überein mit den Experimenten der Cambridge-Forscher. Der interessante Punkt der Zertrümmerungstheorie ist, daß man theoretisch ein Resonanzphänomen zu erwarten hat, wenn die α-Teilchenenergie mit einer der Kerneigenschwingungen übereinstimmt (Gurney, Nature. R. H. Fowler und Wilson, Proc. Roy. Soc. Vol. **124**, 493, 1929). Dieses Phänomen war bisher experimentell noch nicht beobachtet.

Wenn ein α-Teilchen in den Kern hereinkommt, so gibt es drei Möglichkeiten: entweder fliegt das α-Teilchen wieder weg ohne irgendwelche dauernde Änderung, oder aber bleibt das α-Teilchen im Kern gebunden und gibt seine Energie an das weggeworfene Proton; daß dies der Fall bei der Zertrümmerung des Stickstoffs (mit α-Teilchen) ist, hat R. A. S. Blackett nach der Nebelmethode gezeigt) oder endlich (wenn die Energie des α-Teilchens genügend groß ist) fliegt es mit dem Proton wieder heraus. Im zweiten Falle muß die Protonenenergie streng definiert sein — im dritten können α-Teilchen und Protonen ein kontinuierliches Spektrum haben. Es ist wohl möglich, daß das von Rutherford und Chadwick (Proc. Cambr. Phil. Soc. Vol. XXV, S. 186, 1929) beobachtete kontinuierliche Protonenspektrum bei Al-Zertrümmerung diese Ursache hat (siehe auch Bothe, Zeitschr. f. Phys. **51**, 613). Komplizierter ist die Sachlage mit der Theorie der β-Umwandlung. Die Hauptschwierigkeit ist hier die Unbestimmtheit der Energie der β-Elektronen. Wie Ellis gezeigt hat, ist diese Unbestimmtheit von primärer Natur und kann nicht durch irgendwelche Streuung in Atomhüllen erklärt sein. Wir hhben auch keine Prozesse, wo wir Kompensation dieser Energie finden können. Es sieht aus, als ob wir hier die Nichterhaltung der Energie zum erstenmal treffen (N. Bohr). Diese Schwierigkeit kann vielleicht nur bei weiteren gründlichen Abänderungen der gegenwärtigen Elektronendynamik erklärt werden.

Bei radioaktiven Umwandlungen beobachten wir auch oft eine sehr kurzwellige elektromagnetische Strahlung (γ-Strahlen), welche die Kernumwandlungsprozesse begleiten. Diese Strahlen sind von Ellis und L. Meitner schon genau untersucht. Es ist möglich, die γ-Spektrum in ein Termsystem zu zerlegen, aber die physikalische Bedeutung der Terme ist bisher noch ganz dunkel.

Zum Schluß möchten wir noch an ein Erscheinungsgebiet erinnern, welches nur teilweise zum Kernproblem gehört — nämlich die Koppelungsphänomene zwischen Kernumwandlungen und Atomelektronen. Die Kern-γ-Strahlen können die Elektronen von Elektronenschalen des Atoms abwerfen (sekundäre β-Strahlen). Betrachten wir das als gewöhnlichen Photoeffekt, so kommen wir zum Widerspruch mit der Erfahrung: theoretisch ausgerechnete Absorptionskoeffizienten sind sehr viel (20—30mal) kleiner als experimentell gemessene.

Außerdem darf theoretisch der Absorptionskoeffizient nur von der γ-Wellenlänge abhängen; experimentell hängt er (Ellis) auch von der Linienlage in dem Termsystem ab. Noch schlechter steht es mit der Zusammenwirkung der α-Teilchen mit den Atomelektronen.

In der Regel fliegt ein α-Teilchen durch Elek-

tronen, ohne die Elektronen zu stören. Für AcX aber ist die Koppelung so groß, daß etwa 10 Proz. von α-Teilchen ein Elektron aus der K-Schale wegwerfen (L. Meitner), wofür wir keinen Grund finden können.

Alle diese Erscheinungen sprechen für eine sehr strenge innere Koppelung (vom Rosseland-Auger-Typus) zwischen Atomelektronen und Kern selbst — die Koppelung, welche die Grenze zwischen Kern und Atom fast vernichtet.

BESPRECHUNGEN.

Max Planck, Einführung in die theoretische Physik. I. Band: Einführung in die allgemeine Mechanik. Gr.-8°. VII u. 226 S. Mit 43 Fig. 4. Aufl. Leipzig, S. Hirzel. 1928. RM 6.—, geb. RM 8.—.

Das für das Studium der Mechanik so vielfach bewährte, in seiner abgeklärten Darstellung so genußreiche Werk erscheint nunmehr in vierter Auflage. Wesentliche Änderungen sind naturgemäß bei dem abgeschlossenen Charakter des Buches auch diesmal nicht vorgenommen worden, es darf also auf die erste Besprechung in dieser Zeitschrift (**18**, 167, 1917) hingewiesen werden. Lanczos.

Max Planck, Einführung in die theoretische Physik. III. Band: Einführung in die Theorie der Elektrizität und des Magnetismus. Gr.-8°. VII u. 206 S. Mit 12 Fig. 2. Aufl. Leipzig, S. Hirzel. 1928. RM 6.—, geb. RM 8.—.

Auch in der Theorie des elektromagnetischen Feldes ist sowohl die Anlage des Werkes, wie die Auswahl und Einteilung des behandelten Stoffes unverändert geblieben. (Siehe die Besprechung der 1. Auflage in dieser Zeitschrift **24**, 23, 1923.)

Durch die Neuauflagen sind nunmehr alle vier Bände der Planckschen einführenden Lehrbücher wieder lieferbar. Lanczos.

Tagesereignisse.

Die Deutsche Glastechnische Gesellschaft in Frankfurt M. hält ihre 12. Tagung in Berlin vom 14. bis 16. November 1929 ab. Von den angemeldeten Vorträgen nennen wir: Tammann, Göttingen: Verhalten der Gläser in ihrem Erweichungsintervall. — Karmaus, Augustfehn/O.: Verwandtschaft des Emails zum Glas und zu keramischen Glasuren. — Friedrich, Karlsruhe: Praktische Beispiele industrieller Menschenführung. — Hirsch, Berlin: Entwicklung der Wannensteinherstellung. — Jaeckel, Berlin: Glasentfärbung. — v. Reis, Herzogenrath: Neuzeitliche Spiegelglas-Herstellung. — Keppeler, Hannover: Untersuchungen an Flaschengläsern. — Jochim, Frankfurt/M.: Feuerführung von Wannen. — Eckert, Charlottenburg: Weißhohlglaswannen. — Bartsch, Jena: Maschinelle Bearbeitung von ff. Steinen. — Hausner, Rommerode: Schutz der Wannensteine vor frühzeitiger Auflösung. — Müllensiefen, Karlsruhe: Hängedecken in Glasschmelzöfen. — Brownlee, Toledo: Glasschmelzöfen in Amerika.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Ernannt: Die Direktoren an dem Kaiser-Wilhelm-Institut für medizinische Forschung in Heidelberg Professor Dr. Richard Kuhn (früher Technische Hochschule Zürich) und Professor Dr. K. W. Hauser zu ord. Honorarprofessoren der Chemie bzw. Physik an der Universität Heidelberg, der ord. Professor an der Universität Riga Dr. Mieczyslaw Centnerszwer zum ord. Professor der physikalischen Chemie an der Universität Warschau.

Ehrung: Die Amsterdamer Akademie der Wissenschaft hat ihre im Jahre 1907 nach dem Tode von Bakhuis Roozeboom gestiftete goldene Medaille dem holländischen Gelehrten Dr. J. J. van Laar verliehen. Van Laar war ehemals Professor an der Universität Amsterdam und lebt seit etwa 20 Jahren in der Schweiz, die letzten 10 Jahre in Tavel sur Clarens.

Gestorben: Der ord. Honorarprofessor für theoretisch-physikalische Chemie an der Universität Heidelberg Geheimer Hofrat Dr. August Horstmann.

Angebote.

PHYSIKER

mit guten chemischen Kenntnissen und Erfahrungen für lichtelektrische Entwicklungs- und Forschungsarbeiten gegen gute Vergütung zu umgehendem Eintritt

gesucht

Bewerbungen unter S. H. 21 an den Verlag dieser Zeitschrift

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.